

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Travančić

**EKSTRAKCIJA GLICEROLA IZ BIODIZELA SINTETIZIRANOG IZ
ŽIVOTINJSKIH MASNOĆA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Aleksandra Sander, prof. dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Aleksandra Sander, prof.dr.sc.

Jasna Prlić- Kardum, izv.prof.dr.sc.

Vesna Tomašić, prof.dr.sc.

Zagreb, srpanj, 2016.godine

SADRŽAJ:

SAŽETAK.....	3
1.UVOD	4
2.TEORIJSKI DIO	5
2.1. POVIJEST BIODIZELA.....	5
2.1.1. Efekt staklenika i povijest „Kyoto“ protokola	5
2.1.2. Povijest biogoriva.....	7
2.2. OPĆENITO O BIODIZELU	9
2.2.1. Kemijski sastav biodizela i procesi proizvodnje	9
2.2.2. Proizvodnja biodizela u industriji	14
2.2.3. Prednosti i nedostaci biodizela	16
2.2.4. Ekonomski aspekt	19
2.3. PROČIŠĆAVANJE BIODIZELA	20
2.3.1. Ekstrakcija kapljevina - kapljevina	20
2.3.2. Eutektička otapala	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	25
3.1. CILJ	25
3.2. Materijal	25
3.3. Priprava eutektičkih otapala	25
3.4. Otapanje životinjskih masti	26
3.5. Priprema otopine natrijeva metoksida	27
3.6. Sinteza biodizela	27
3.7. Pročišćavanje biodizela	29
3.8. Karakterizacija eutektičkih otapala, otopljenih masti i biodizela.....	30
3.8.1. Mjerenje gustoće	30
3.8.2. Određivanje kiselinskog broja.....	31
3.8.3. FTIR analiza	31
3.8.4. ¹ H NMR analiza	32
3.8.5. GC analiza	33
4. REZULTATI.....	34
5. RASPRAVA.....	45
6. ZAKLJUČCI	48
7. LITERATURA.....	49
8. SIMBOLI.....	50
9. ŽIVOTOPIS.....	51

SAŽETAK

Ovisnost ljudi o energiji mijenjala se kroz povijest, kako su se otkrivali pojedini izvori energije. U današnje vrijeme svi gospodarski sektori, a posebice prometni sektor u najvećoj mjeri ovise o fosilnim gorivima. Međutim, emisije plinova koji nastaju izgaranjem fosilnih goriva nepovoljno utječu na okoliš i sva živa bića. Kako bi se smanjila ovisnost o fosilnim gorivima kao i reducirale štetne emisije fosilna je goriva potrebno zamijeniti alternativnim. Najčešće korišteno alternativno gorivo je biodizel, koji se komercijalno proizvodi u najvećoj mjeri iz biljnih ulja.

U ovom je istražena mogućnost sinteze biodizela iz otpadnih životinjskih masti (teleći loj i gušćja mast) homogenom kemijskom transesterifikacijom. Sirovi biodizel pročišćen je procesom ekstrakcije pomoću ekološki prihvatljivih eutektičkih otapala. Ekstrakcija je provedena pomoću tri eutektička otapala na bazi kolin klorida. Na temelju dobivenih rezultata odabrano je najučinkovitije otapalo za ekstrakciju zaostalog glicerila iz sirovog biodizela.

Ključne riječi: biodizel, ekstrakcija, eutektička otapala, transesterifikacija, životinjske masti

ABSTRACT

Dependence of people on energy have been changing throughout history along with discovery of new energy sources. Nowadays, all economic sectors, especially transport sector, depends largely on fossil fuels. However, gas emissions, which are result of fossil fuel combustion, adversely affects environment and all living beings. To reduce dependence on fossil fuels and also to reduce greenhouse gas emissions, fossil fuels must be replaced by alternative fuels. Biodiesel is most commonly used alternative fuel, which is produced largely from vegetable oils.

In this case, the possibility synthesis of biodiesel from animal fat (calf fat and goose fat) with homogeneous catalyzed transesterification has been investigated. Raw biodiesel has been refined with extraction by environmentally friendly eutectic solvents. Extraction has been carried out with three solvents based on choline chloride. Based on the obtained results, the most effective solvent for extraction of glycerol from raw biodiesel is selected.

Keywords: biodiesel, extraction, eutectic solvents, transesterification, animal fat

1.UVOD

Čovjek je oduvijek ovisio o energiji. Prvi izvor energije koji je čovjek koristio je drvo, koje se još i danas koristi, mada u manjoj količini. Tijekom stoljeća ljudi su težili novim izvorima energije. Još za vrijeme Babilonskog carstva (2500.g.pr.Kr. do 538.g.pr.Kr.) počela su se koristiti fosilna goriva. Daljnjim razvojem, otkrivali su se novi izvori energije poput mehaničke i električne energije, ali otkrili su se i novi oblici fosilnih goriva. U SAD-u, točnije u Pennsylvaniji započinje moderna era naftne industrije s prvim modernim procesom crpljenja nafte. Od toga vremena pa sve i do danas, nafta je najviše zastupljena kao energent. No postoje dva primarna problema. Prvi je taj što sve većim iscrpljivanjem nafte, ali i drugih goriva dolazi do pomanjkanja takvih izvora. Naime, fosilna goriva spadaju u neobnovljive izvore, te je neophodno pronaći izvor koji se vremenom može obnoviti. Drugi problem predstavljaju ispušni plinovi. Izgaranjem goriva u atmosferu se ispuštaju štetni plinovi poput SO₂, CO₂, N₂, te čestice dima i prašine. Tu se primarno javlja čovjekova svijest u vezi zaštite okoliša, ali i u vezi svoga zdravlja. Sve veća potreba za izvorima energije potaknula je razvoj i korištenje obnovljivih izvora energije, od kojih se biodizel koristi u najvećoj mjeri. Biodizel ne narušava ekološku ravnotežu te se primarno koristi kao zamjensko gorivo za fosilni dizel, za pogon transportnih vozila. Sve je veći broj istraživanja čiji je cilj razvoj tehnologije proizvodnje biodizela na industrijskoj razini koji sastavom zadovoljava standard. Biodizel se najčešće dobiva iz uljane repice ili otpadnih ulja. U posljednje se vrijeme potiče proizvodnja biodizela iz otpadnih biljnih i životinjskih masti. Naime, otpadne masnoće dostupne su u velikoj mjeri i znatno su jeftinije od biljnih ulja koja se ujedno koriste i u prehrambenoj industriji.

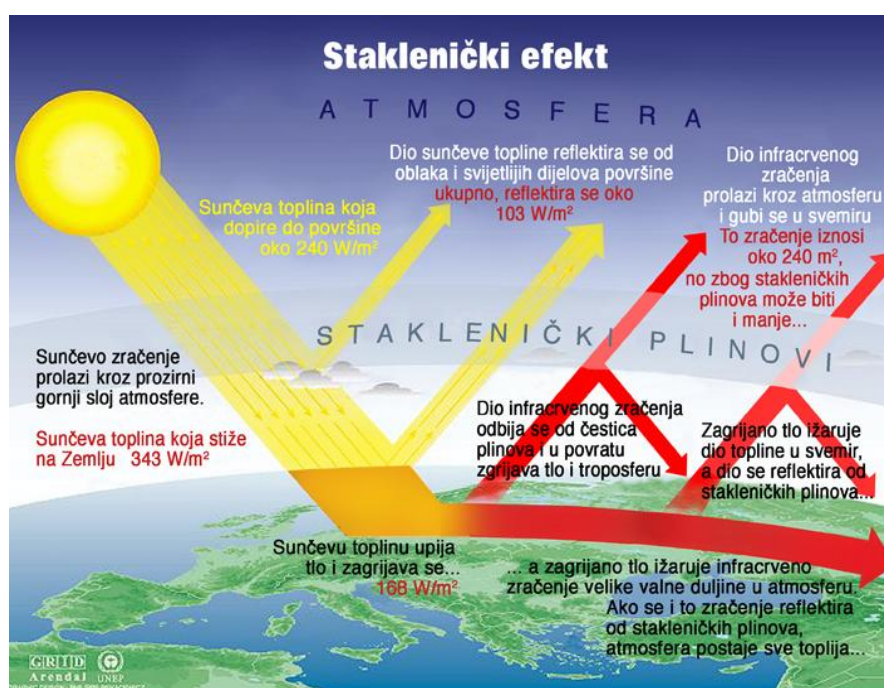
Cilj ovog rada je istražiti mogućnost sinteze biodizela iz otpadnih životinjskih masti (telećeg loja i gušćje masti) reakcijom kemijske transesterifikacije u prisustvu homogenog lužnatog katalizatora. Suvišak glicerola uklonit će se iz biodizela ekstrakcijom kapljevina-kapljevina pomoću eutektičkih otapala, te će se odabrati najučinkovitije otapalo za pročišćavanje sirovog biodizela.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. POVIJEST BIODIZELA

2.1.1. Efekt staklenika i povijest „Kyoto“ protokola

Čovjekov utjecaj na okoliš sve do početka 20. stoljeća nije bio značajan i toliko štetan. No razvojem znanosti, industrije, naglim porastom broja stanovništva, razvojem gradova i ostalim faktorima, utjecaj na prirodu se znatno promijenio. Još davne 1827. godine francuski znanstvenik Jean- Baptiste Fourier otkrio je „efekt staklenika“. Ustanovio je kako atmosferski plinovi zadržavaju Sunčevu toplinu, pri čemu se povećava temperatura na Zemlji. Nakon njega Arrhenius je otkrio kako je upravo CO_2 najveći uzročnik tog efekta i to najviše CO_2 koji nastaje izgaranjem fosilnih goriva. S vremenom se ustanovilo kako osim CO_2 treba uzeti u obzir i plinove koji se nalaze u sprej - bocama, te je s godinama uočen porast negativnog utjecaja štetnih plinova.



Slika 1. Efekt staklenika

Kao što se na slici 1. može vidjeti, Sunce je tijelo (zvijezda) visoke temperature koje zrači. Sunčeva radijacija dolazi do Zemlje gdje se jedan dio reflektira od oblaka, dok drugi dio služi za zagrijavanje kopna, mora i atmosfere. Zemlja, tako zagrijana, emitira toplinu u infracrvenom području kroz atmosferu u svemir. Sve bi bilo uredu kada se ta emitirana toplina ne bi zadržavala, no, problem je taj što upravo štetni plinovi, a ponajviše CO_2 zadržavaju

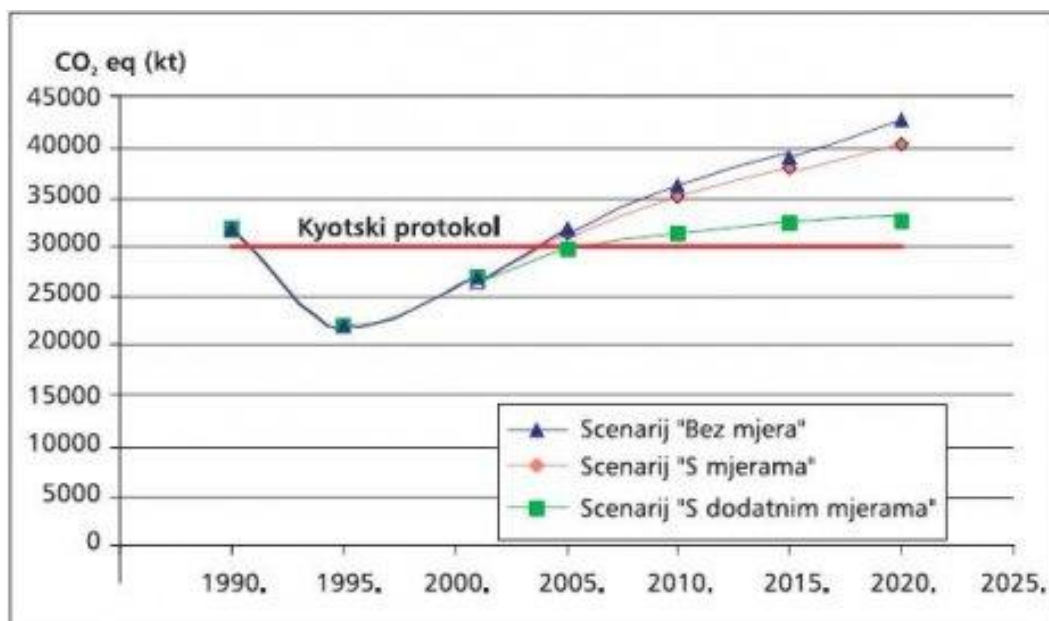
toplinu, pri čemu se ona vraća na Zemlju. Upravo zbog toga Zemlja ima veću temperaturu nego što bi trebala imati. U samom početku efekt staklenika na neki način nije bio štetan, ali problem je nastao zbog ljudskih aktivnosti. Sve većim izgaranjem fosilnih goriva i korištenjem raznih uređaja s štetnim plinovima pod tlakom, udio CO₂ raste, a samim time i efekt jača. Prema procjenama iz 2004. godine za utrošenih 9 milijardi tona nafte, u atmosferu se ispustilo 27 milijardi tona CO₂.

Na početku je već spomenuto kako su znanstvenici davno spoznali negativan utjecaj štetnih plinova, ali bilo je bitno da se uključi i politika jer znanstvenici kao sami nisu mogli puno postići bez njihove dozvole. 1987. godine polako započinju reforme, te se donose protokoli u cilju smanjenja efekta staklenika. Upravo te godine je u Montrealu donešen protokol kojim se zabranjuje korištenje spojeva kao što su klorofluorvodici jer oštećuju ozonski sloj. Nakon toga se na konvenciji UN-a raspravljalo se o klimatskim promjenama i utjecajima na atmosferu. 11. prosinca 1997. godine donešen je i treći protokol kojim je propisano kako industrijske zemlje moraju smanjiti emisiju štetnih plinova. „Kyoto protokol“ predstavlja dosad najbitniji protokol. Svakoj zemlji je prema protokolu dodijeljen postotak smanjenja emisije uz što je moguće manje troškove, ali općenito je cilj bio smanjiti emisiju za 5 % u razdoblju od 2008. do 2012. godine u odnosu na emisiju iz 1990. godine. Protokol se odnosi na šest stakleničkih plinova i to: CO₂, CH₄, N₂O, HFC-i PFC-i¹, SF₆². Stupio je na snagu 2005. godine, a neke od razvijenih zemalja, kao što je SAD, nisu mu pristupile. Neke zemlje koje su suzdržane, smatraju kako nije potrebno postavljati obveze za svaku zemlju, nego da svaka zemlja sama može ostvariti cilj na svoj način. Republika Hrvatska je pristupila 1999. godine „Kyoto protokolu“, a 2007. je i ratificirala protokol.

Osim odluke o smanjenju štetnih plinova, protokol govori i o potrebi za korištenjem novih izvora energije. Neki od tih izvora ne mogu smanjiti razinu CO₂, ali ga makar mogu zadržati na istoj razini. Postoje dvije skupine takvih obnovljivih izvora energije. Prvoj skupini pripadaju sunčeva energija, nuklearna energija, hidroenergija i energija vjetra. Drugoj skupini pripadaju izvori koji se dobivaju iz organskih sirovina, poput bioetanola ili biodizela. Ovaj je rad upravo posvećen sintezi i pročišćavanju biodizela druge generacije, odnosno biodizela sintetiziranog iz otpadnih životinjskih masti.

¹ klorofluorouglikovodici

²sumporov heksafluorid



Slika 2. Dijagram koji prikazuje smanjenje plina CO₂ prema određenim propisima „Kyoto“ protokola

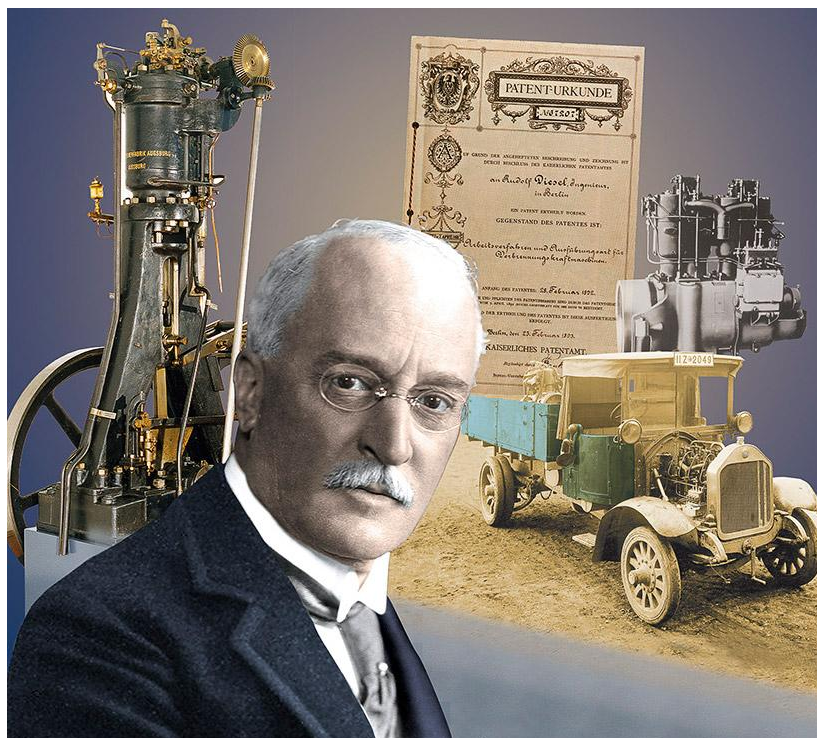
2.1.2. Povijest biogoriva

Tijekom razvoja pogonskih strojeva, izumitelji su kao pogonska sredstva koristili sirovine biljnog podrijetla. Kao primjer može se navesti Ottov motor, odnosno motor s unutarnjim izgaranjem, koji je za pogon koristio etanol (1876). Osim prvi automobil tvrtke Ford Motor koristio je etanol dobiven iz kukuruzakao gorivo (1920), a Henry Ford je naglasio da će se gorivo budućnosti moći proizvoditi iz različitih biljnih sirovina, slika 3. Danas se bioetanol umješava u benzin, a za tzv. E10, odnosno 10 % bioetanola u benzinu, nisu potrebne modifikacije motora.



Slika 3. Prvi automobil tvrtke Ford Motor – Model T

Rudolf Diesel, izumitelj dizel motora, davne je 1890.-te pokazao da dizel motor, kojeg je patentirao 1892. godine, radi na kikirikijevo ulje, slika 4. Također je, poput Forda, ukazao na mogućnost zamjene fosilnih goriva biljnim uljima (1912).



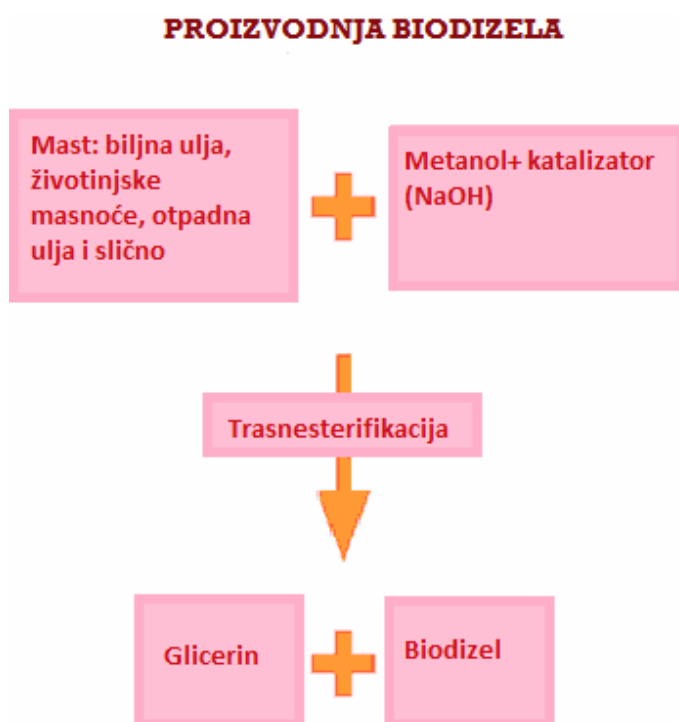
Slika 4. Rudolf Diesel

Sva ta otkrića predstavljala su napredak, no postojali su određeni problemi vezani za korištenje takvih goriva. Kao najveći problem pokazala se velika viskoznost biljnih ulja, što rezultira otežanim transportom goriva i raspršivanjem, a samim time i nepotpunim izgaranjem. Zbog toga je bilo potrebno poboljšati svojstva takvih goriva, pogotovo biljnih ulja. Tako je 1937. godine, G. Chavane patentirao proces dobivanja etilnog estera iz palminog ulja, a 1977. razvijen je i prvi industrijski proces dobivanja biodizela.

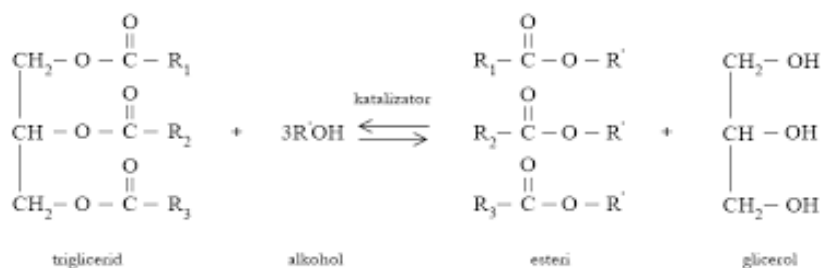
2.2. OPĆENITO O BIODIZELU

2.2.1. Kemijski sastav biodizela i procesi proizvodnje

Biodizel je obnovljivo gorivo koje se dobiva iz biljnih ulja i životinjskih masnoća. Za razliku od fosilnih goriva, biodizel je ekološki prihvatljivo i biorazgradljivo gorivo koje predstavlja alternativu fosilnom dizelu. Po kemijskom sastavu biodizel je monoalkilni ester nižih alkohola i dugolančanih masnih kiselina. Jednostavnije rečeno to je metilni ester masnih kiselina, FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*). Biodizel se dobiva reakcijom transesterifikacije triglicerida alkoholom u prisutnosti katalizatora, pri čemu kao sporedni produkt nastaje glicerol, slika 5.



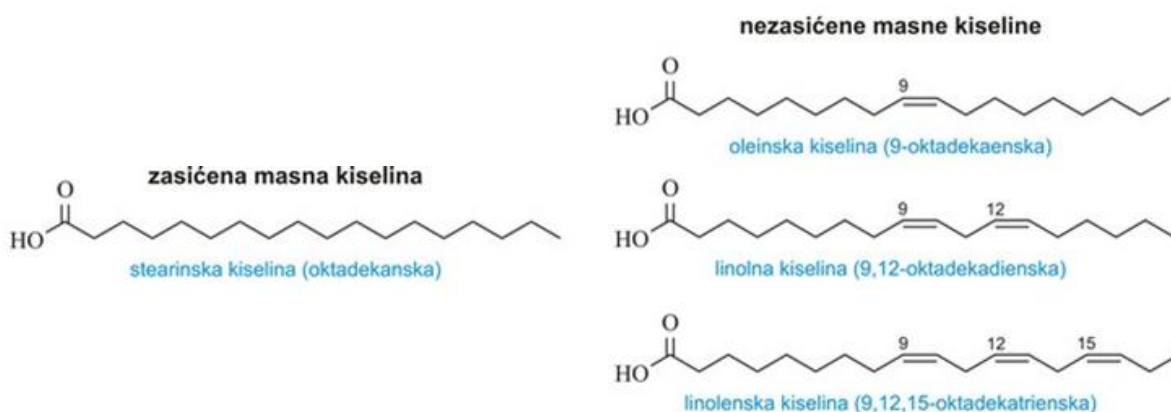
Slika 5. Proces proizvodnje biodizela



Slika 6. Proces transesterifikacije

Glicerol je trovalentni alkohol koji ima tri alkoholne skupine vezane na tri ugljikova atoma. Prilikom dobivanja biodizela, glicerol kao teži alkohol, zamijeni se sa lakšim alkoholom kao što je metanol i etanol koji imaju vezanu jednu alkoholnu skupinu. Točnije, jedan ester se transformira u drugi, pri čemu se dobiva spoj jednake građe, ali drugačijih svojstava. Takav proces zamjene estera, naziva se transesterifikacija, a prikazan jena slici 6.

Proces se odvija u tri stupnja, pri čemu prvo nastaje diglicerid, zatim monoglicerid i na kraju ester masne kiseline i glicerol.



Slika 7. Prikaz kemijskih struktura masnih kiselina

Svojstva biodizela ovise o masnim kiselinama iz kojih su nastali esteri. Broj masnih kiselina je velik i ima ih preko 70. Masne kiseline mogu biti zasićene i nezasićene, ovisno o broju dvostrukih veza u lancu, slika 7. Zasićene masne kiseline ne sadrže dvostruke veze, pa su stoga i reaktivnije. Biljna ulja u većini slučajeva sadrže znatno veći udio nezasićenih masnih kiselina nego što ih sadrže životinjske masti. U tablici 1. prikazani su udjeli masnih kiselina u životinjskim mastima.

Tablica 1. Uobičajeni udio masnih kiselina u životinjskim mastima

	Zasićene masne kiseline	Nezasićene masne kiseline
Goveđi loj	27 % - palmitinska 7 % - stearinska 3 % - mistrična	48 % - oleinska 21 % - palmitoleinska 2 % - linolna
Kokošja/pureća mast	22 % - palmitinska 6 % - stearinska 1 % - mistrična	37 % - oleinska 20 % - linolna 6 % - palmitoleinska 1 % - gadoleinska 1% - linoleinska
Svinjska mast	27 % - palmitinska 11 % - stearinska 2 % - mistrična	45 % - oleinska 11 % - linolna 4 % - palmitoleinska

Biodizel se može dobiti i direktnom esterifikacijom s alkoholima. To je složen proces u kojem se prvo hidroliziraju ulja ili masti uz pomoć vode s određenim katalizatorima u masne kiseline i glicerol, jer u prirodi ne postoje čiste masne kiseline. Nakon toga se provodi reakcija alkohola i masnih kiselina pri čemu nastaju esteri.

Kao što je već spomenuto, tijekom reakcije transesterifikacije trigliceridireagiraju s alkoholom u prisustvu homogenih ili heterogenih katalizatora. Najčešće se koristi lužnati katalizator, poput NaOH, dok kao alkohol metanol ili etanol. U Europi se koristi metanol jer daje biodizel dobre kvalitete, ali i cijena metanola je prihvatljiva. Osim toga uvjeti u kojima se odvija reakcija su blagi pa se zbog toga metanol koristi kao sirovina. Za razliku od Europe, u Južnoj Americi se koristi etanol. Njegova prednost je što je tamo jeftiniji, može se proizvesti iz biomase, ali je problem što su uvjeti u kojima se provodi reakcija dosta zahtjevniji, odnosno reakcija se provodi na većoj temperaturi nego s metanolom. Osim toga problem je taj što se veže voda i onda se mora koristiti bezvodni etanol, gdje se uključuje proces dehidracije i samim time raste cijena procesa. Utjecaj katalizatora na kemijsku reakciju je takav da ubrzava kemijsku reakciju, iz nje izlazi nepromijenjen, ne mijenja konstantu kemijske ravnoteže i potrebna je mala količina katalizatora za velike količine reaktanata. Homogeni katalizatori mogu biti lužnati i kisel. Kiseli katalizatori, iako osiguravaju veliku konverziju triglicerida u biodizel, ne koriste se u velikoj mjeri jer kiseline nagrizaју opremu, a reakcija transesterifikacije traje znatno dulje od one katalizirane lužnatim katalizatorima. Heterogeni katalizatori kao što su CaO, MgO, ZnO, TiO₂, CeO₂ ili enzimi, omogućuju transesterifikaciju sirovina lošije kvalitete uz visok stupanj konverzije. Za proizvodnju biodizela mogu se

koristiti i nekatalitičke reakcije u kojima se alkohol prevodi u superkritično stanje, ali ti procesi su složeni i jako skupi.

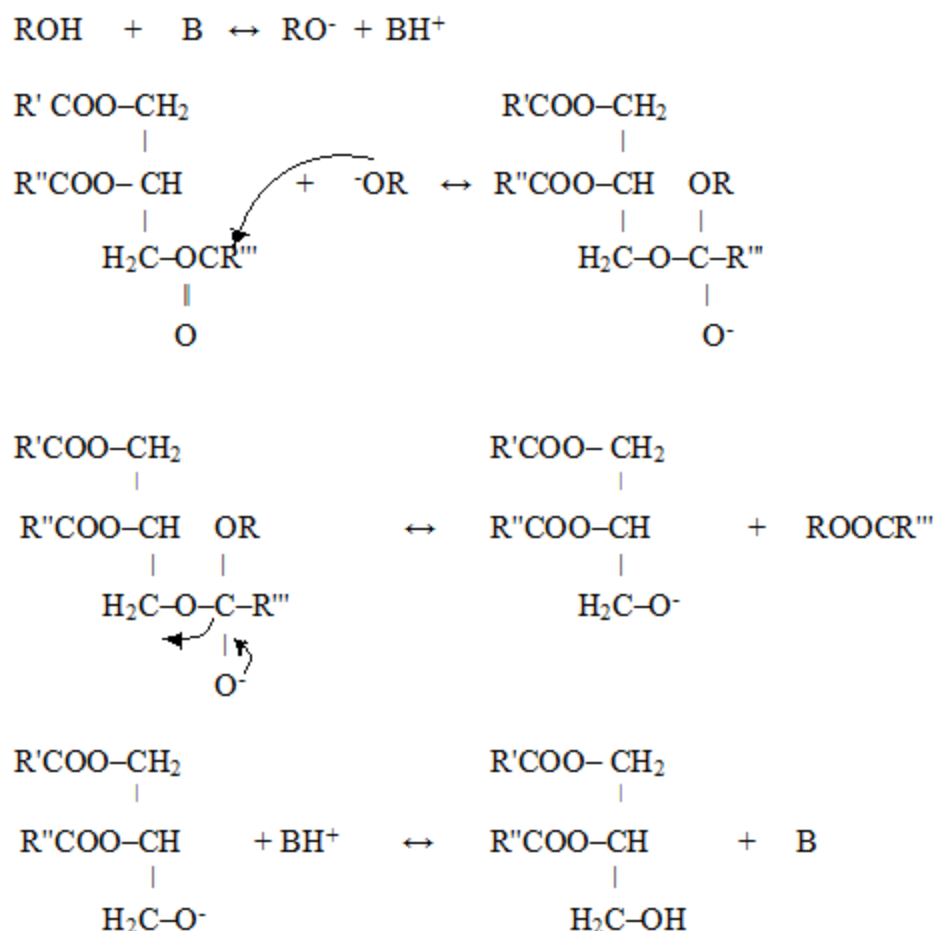
Neke od prednosti lužnatih katalizatora su :

- kratko reakcijsko vrijeme,
- visoka konverzija pri blagim uvjetima,
- manji troškovi za razliku od kisele katalize,
- manja korozivnost (upotreba različitih materijala) ,
- povoljan omjer reaktanata- omogućuje manje reakcijske volumene.

Usprkos spomenutih prednosti, važno je naglasiti da je reakcija transesterifikacije katalizirana lužnatim katalizatorima izuzetno osjetljiva na kvalitetu sirovine. Ukoliko sirovina sadrži preveliku koncentraciju slobodnih masnih kiselina (>1%) reakcija je otežana te dolazi do saponifikacije čime se u velikoj mjeri smanjuje kvaliteta biodizela kao i iskorištenje sirovine.

U procesu transesterifikacije ključnu ulogu vodi alkoksidni ion. Mehanizam katalizirane transesterifikacije prikazan je na slici 8.

1. U prvom koraku alkohol i baza reagiraju pri čemu nastaje alkoksidni ion i protonirani katalizator.
2. U sljedećem koraku alkoksidni ion nukleofilnim napadom na karbonilni ugljik stvara tetraedarski intermedijer.
3. Zatim se intermedijer cijepa na molekulu alkoholnog estera i anion diacilglicerola. Diacilglicerol deprotonira katalizator pri čemu se regeneriraju aktivne čestice. Osim toga reagira s metoksidnim ionom dajući monoacilglicerol.



Slika 8. Mehanizam katalizirane transesterifikacije

Postoje četiri tipa alkalnih katalizatora :

1. hidroksidi: natrijev i kalijev hidroksid
2. metoksidi: natrijev i kalijev metoksid.

Osnovne razlike između hidroksida i metoksida su: kod hidroksida je potrebna radna snaga za rukovanje i pripremu katalizatora, dok kod metoksida treba manje radne snage. Kod hidroksida treba pripaziti na rad s metanolom i hidroksidom (jaka egzotermna reakcija), dok kod metoksida nema dodira s kemikalijom. Hidroksidi stvaraju više sapuna nego metoksidi, teže se odvaja glicerol i veći su troškovi čišćenja. Metoksidi ne sadrže vodu, za razliku kod hidroksida gdje kod pripreme nastaje voda. Na kraju još jedna bitna razlika jest ta što kod hidroksida imamo manje iskorištenje i manje biodizela za razliku kod metoksida. No, ipak ovisno o vrsti ulja ili masti i drugim tvarima, odabiremo tako i katalizator neovisno o ovoj podjeli.

2.2.2. Proizvodnja biodizela u industriji

Kada se sinteza biodizela promatrau laboratorijskom mjerilu, reakcija transesterifikacije najbitniji je proces. U industriji, svaki je korak podjednako važan i treba mu se posvetiti pažnja. Potrebno je osim na kvalitetu paziti i na količinu sirovina kojima se raspolaže, te na količinu produkta kojeg dobijemo prilikom proizvodnje. Transesterifikacija je i u industriji ključ svega, ali ipak se mora obratiti pozornost i na druge faze poput: svojstva i priprema sirovine, vrste i svojstva katalizatora te obrada produkta, koja uključuje odjeljivanje faza, čišćenje pojedinih faza, regeneraciju metanola.

Glavne sirovine koje se koriste za proizvodnju biodizela su repičino, suncokretovo, sojino i palmino ulje, te životinjske masnoće. Kod ulja često postoji dilema u vezi rafiniranog ili nerafiniranog ulja. Istraživanjima su brojni znanstvenici pokazali kako je ipak bolje koristiti rafinirano ulje. Veličina koja je bitna i kod ulja, ali i kod masnoća prilikom odabira polazne sirovine, jest udjel slobodnih masnih kiselina. Udio slobodnih masnih kiselina najčešće se iskazuje kao kiselinski broj. Kiselinski broj definira se kao masa KOH koju je potrebno utrošiti kako bi se neutraliziralo 1 g masti. Ukoliko je koncentracija slobodnih masnih kiselina veća od 1% sirovinu je potrebno predobraditi. Prisutnost slobodnih masnih kiselina nije poželjnija slobodne masne kiseline stvaraju sapune s lužnatim katalizatorima i samim time smanjuju količinu katalizatora za proces transesterifikacije. Trošenje katalizatora rezultiranjem brzinom reakcije i samim time smanjenom efikasnosti procesa. Osim toga, stvaranje sapuna predstavlja problem jer produkt koji nastaje, podložan je stvaranju emulzije. Prema Van Gerpena, kad je udio slobodnih kiselina između 1 i 5 % potrebno je povećati masu katalizatora te na taj način osigurati veće konverzije. Problem nastaje kada je udio slobodnih kiselina (SMK) veći od 5%. Postoje tri načina smanjenja broja SMK-a :

1. enzimatske metode (metoda u procesu istraživanja; skupa),
2. gliceroliza (esterifikacija glicerolom, gdje se kao produkt dobiva smjesa mono-, di-, triacilglicerola koja se koristi dalje u procesu proizvodnje biodizela),
3. katalizirana esterifikacija (esterifikacija uz kisele katalizatore, kao što su p-toluensulfonska kiselina i sumporna kiselina).

Proces transesterifikacije može se promatrati s dva gledišta. Prvo gledište je kemijsko i ono podrazumijeva osobine sirovina, katalizatora, uvjete reakcije kao što je temperatura i molni omjer reaktanata. Drugo gledište je kemijsko- inženjersko kod kojeg je bitno radi li se o kontinuiranom ili šaržnom procesu, kakav je sustav za miješanje i njegove osobine, te toplinske značajke.

Kemijsko gledište – brojnim istraživanjima pokazalo se kako molni omjer 6:1 predstavlja maksimalni omjer alkohola i ulja, jer više metanola može djelovati na brzinu separacije faza. Osim toga metanol nepovoljno utječe na kvalitetu biodizela pa se zbog toga suvišak metanola uklanja. Što se tiče temperature, obično se proces vodi na temperaturi vrelišta alkohola. Međutim, istraživanjima je otkriveno kako se veća konverzija postiže na nižim temperaturama, što je prednost jer samim time se uvjeti potrebni za proces lakše postižu.

Kemijsko-inženjersko gledište - što se tiče kontinuiranog i šaržnog procesa, razlika jest ta da se kod kontinuiranog procesa stalno (kontinuirano) dovode sirovine u procesnu jedinicu i iz nje konstantno izlazi produkt. Kod šaržnog procesa u procesnu jedinicu uvede se određena količinu sirovina i nakon nekog vremena dobije se produkt. Prilikom odabira između ta dva načina rada u obzir se mora uzeti više faktora. Na primjer, za velike kapacitete proizvodnje koristi se kontinuirani način.

Za miješanje je najvažnije postizanje takvog stanja pri kojem je brzina prijenosa tvari između faza velika te da su mali otpori. Otpori ovise o hidrodinamičkim uvjetima, točnije o *Re*. Otpori su manji što je manji hidrodinamički granični sloj, a samim time to znači da vrijednost Reynoldsova broja mora biti velika. No, da bi proces bio brži i efikasniji prilikom djelovanja na hidrodinamičke uvjete moraju se osigurati i odgovarajući toplinski uvjeti jer su istraživanja pokazala da je učinak vidljiv najviše kada se osiguraju oba uvjeta.

Proizvesti biodizel ne znači provesti samo proces transesterifikacije. Potrebno je najprije odvojiti faze jer nastali produkt sadrži u sebi nečistoće i određene primjese iz polazne sirovine. To je posebno važno ako se kao sirovina koriste životinjske masti ili otpadna ulja. Tvari koje je potrebno ukloniti su: suvišak metanola, višak slobodnih masnih kiselina, sapuni, katalizator i na samom kraju glicerol. Glicerol predstavlja komponentu koju je zapravo najbitnije ukloniti. Separaciji pogoduje dovoljno velika razlika u gustoći biodizela i glicerola. Prilikom odvajanja gornji je sloj (sloj manje gustoće) biodizel čija je gustoća približno oko 880 kg m^{-3} , a donji je sloj glicerol čija je gustoća oko 1220 kg m^{-3} . Osim toga metanol i katalizator bolje su topljivi u glicerolu tako da u biodizelu zaostaju male količine tih komponenti, tablica 2. Iz podataka prikazanih u tablici 2. može se uočiti kako metanol više preferira fazu s glicerolom, gdje porastom temperature opada udio metanola u fazi s glicerolom, a raste u biodizelu.

Tablica 2. Udjeli metanola u smjesi glicerol/biodizel za različite temperature

Temperatura/°C	Molni omjer metanol/glicerol/biodizel	Metanol glicerolna faza/ w%	Metanol biodizelska faza/w%	K $W_{CH_3OHGL}:W_{CH_3OHB}$
25	3:1:3	37,3	3,41	10,9
	6:1:3	54,2	6,38	8,5
75	3:1:3	35,9	4,79	7,5
	6:1:3	41,7	8,6	4,8

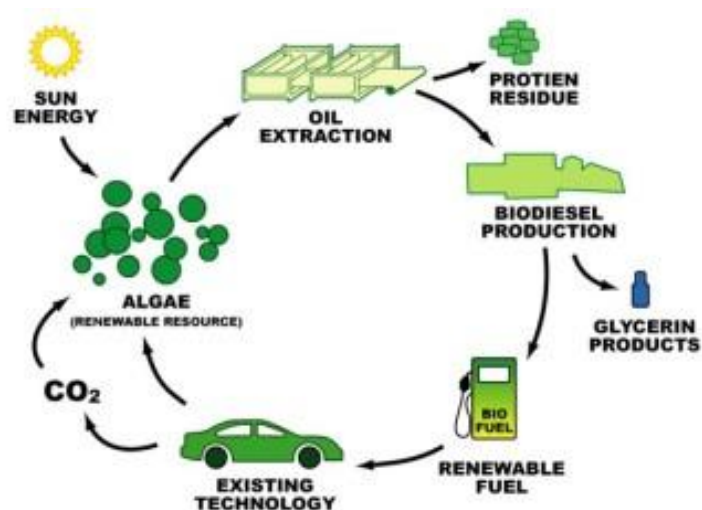
Proces separacija faza utječe općenito na cjelokupni proces. Postoje brojna istraživanja koja opisuju koliko bi taj proces trebao trajati. Svako od tih istraživanja uglavnom se zasniva na koalescenciji, odnosno procesu nakupljanja sitnijih kapljica u veće. Stvaranjem tako većih kapljica, one putuju prema dnu i sedimentiraju nakon čega se faze odvajaju. Takav proces je poprilično dug i zbog toga se često koriste uređaji koji ubrzavaju proces koalescencije. Neki znanstvenici navode kako je nakon transesterifikacije potrebno provesti centrifugiranje pri čemu će doći do odvajanja faza.

Nakon odvajanja faza potrebno je pročistiti svaku fazu zasebno. Najvažniji je proces upravo čišćenje esterske faze, točnije biodizela. Postoje razni načini pročišćavanja esterske faze, a neki od njih su: pranje vodom, neutralizacija sumpornom kiselinom i ekstrakcija odgovarajućim otapalima. Kada se biodizel ispiru vodom, uklanjaju se ostaci sapuna, katalizatora i glicerola. Glicerol je topljiv u vodi tako da lagano uklanja ovom metodom, ali problem znaju stvarati mono- i diacilgliceroli. Osim toga voda pridonosi koroziji tako da proces čišćenja vodom nije u potpunosti zadovoljavajući. U današnje vrijeme proizvođači otkrivaju nove metode u kojima uvode na primjer magnezijev silikat ili određene polimere.

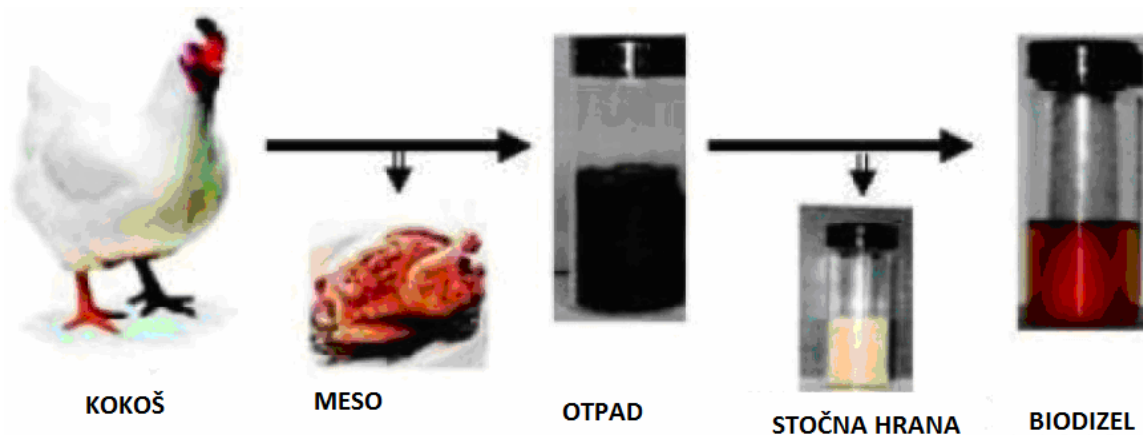
2.2.3. Prednosti i nedostaci biodizela

Biodizel je gorivo koje ima svoje prednosti i nedostatke. Kao što je već navedeno koristi se u zamjenu za fosilna goriva, odnosno fosilni dizel. Biodizel se uglavnom umješava u dizel. Udio biodizela manji od 20 % ne zahtjeva promjene na motorima koji rade na dizelsko gorivo.

Najveća prednost biodizela je da se radi o obnovljivom, biorazgradljivom i ekološki prihvatljivom gorivu. Obnovljive sirovine, pogotovo biljna ulja manje pridonose efektu staklenika kao što može vidjeti na slici 9. Naime, CO₂ koji nastaje izgaranjem, neophodan je za razvoj biljaka koje se koriste kao sirovina.



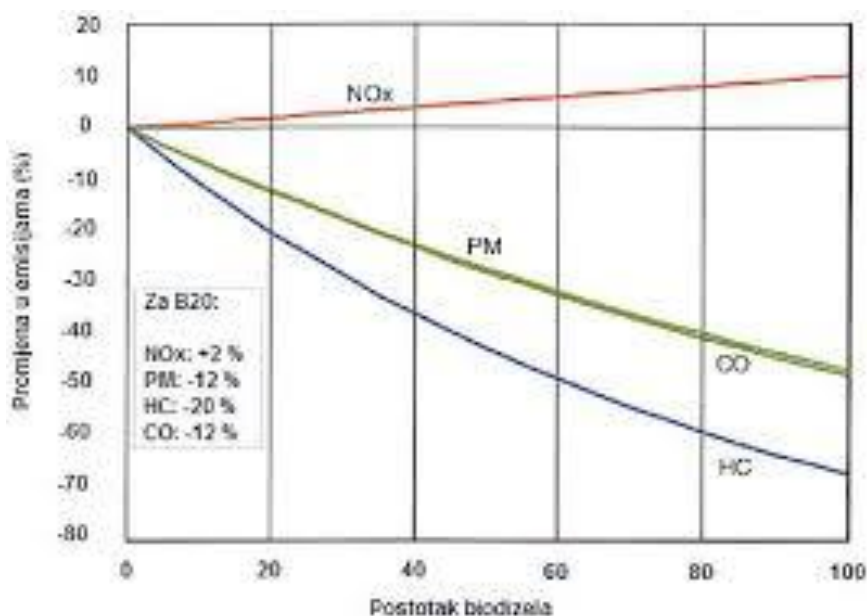
Slika 9. Prikaz kruženja CO₂ pri proizvodnji i primjeni biodizela



Slika 10. Prikaz proizvodnje biodizela od životinjske masti kao sirovine

Osim toga, korištenje otpadnih ulja za prženje ili otpadnih životinjskih masti (slika 10) smanjuje se količina otpada koji je potrebno sanirati jer se otpad koristi kao sirovina.

Nadalje, pri izgaranju biodizela ispušni plinovi sadrže manje CO₂, čvrstih čestica, sulfata, aromata, neizgorenih ugljikovodika u odnosu na fosilna goriva. Na slici 11. vidi se smanjenje emisije čvrstih čestica (PM), neizreagiranih ugljikovodika (HC) i ugljikov monoksida, CO, dok jedino NO_x spojevi bilježe blagi porast emisija (+2%).



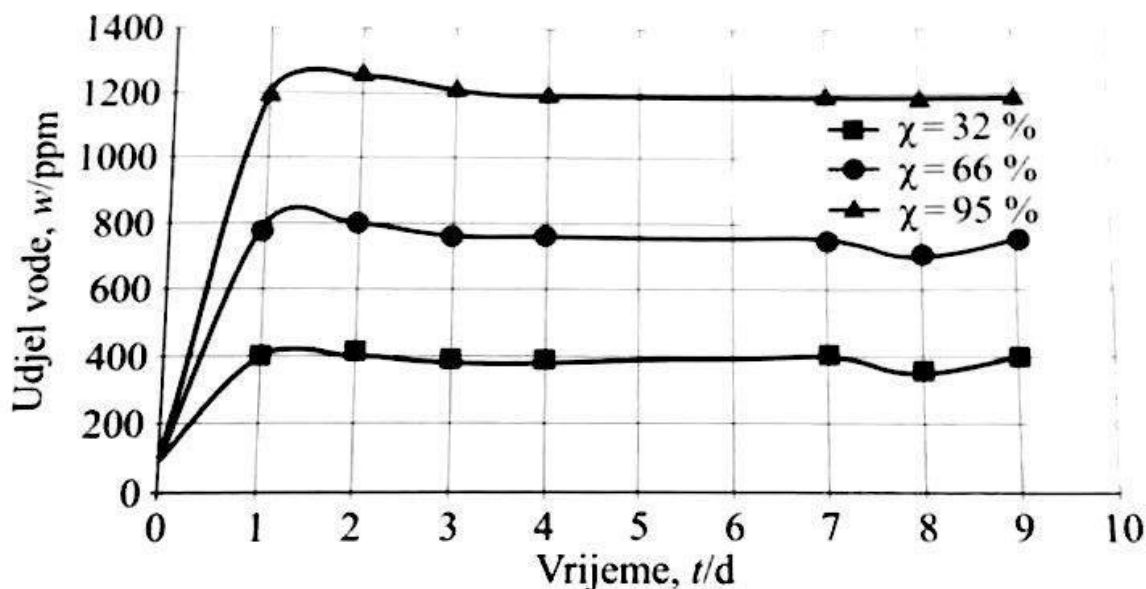
Slika 11. Grafički prikaz emisije plinova pri sagorijevanju biodizela

Biodizel posjeduje bolju mazivost i razgradivost za razliku od običnog dizela, što je još jedna prednost takvog goriva. Osim toga biodizel je sigurniji za rad i skladištenje zbog svog višeg plamišta (veće od 100 °C). Na kraju kao prednost treba navesti i to da su potrebe za uvozom nafte smanjene ukoliko se proizvodi biodizel.

Glavni nedostatak biodizela nalazi se u manjem sadržaju energije biodizela u odnosu na fosilni dizel. To znači da je potrebno utrošiti više biodizela kako bi se dobila ista količina energije kao kod fosilnog dizela. No, kada se sve sagleda (i prednosti i nedostaci) ekonomičnost biodizela je manja za nekih 2 do 3 % što ne predstavlja veliki problem. Drugi nedostatak su dušikovi oksidi, za koje je već spomenut porast emisije. Izvor dušika jest zrak koji se koristi prilikom izgaranja biodizela (biodizel u svom sastavu nema dušik). Prilikom izgaranja, temperatura raste, što pogoduje nastajanju dušikovih oksida.

Oksidacijska stabilnost biodizela varira pa može doći do određenih oksidacijskih procesa. Također može uzrokovati i začepljenje filtera, jer često dolazi do stvaranja kristala estera zasićenih masnih kiselina. Potrebno je paziti i na materijale zbog redukcijskih svojstava biodizela (najčešće se koriste aluminij i čelik). Možda je najveći nedostatak biodizela visoka cijena sirovina, odnosno visokokvalitetnih biljnih ulja od kojih se biodizel u najvećoj mjeri proizvodi. Cijene sirovina nisu usklađene sa proizvodnjom i zbog toga je biodizel skuplji od fosilnog goriva. Za kraj kao nedostatak može se navesti higroskopsnost biodizela, pa je posebna pažnja potrebna prilikom prilagodbe uvjeta skladištenja biodizela, kako bi se

osigurala što manja relativna vlažnost zraka (slika 12). Voda može biti pogodna za razvijanje korozije ili mikroorganizama i zbog toga se u biodizel dodaju aditive koji smanjuju higroskopnost.



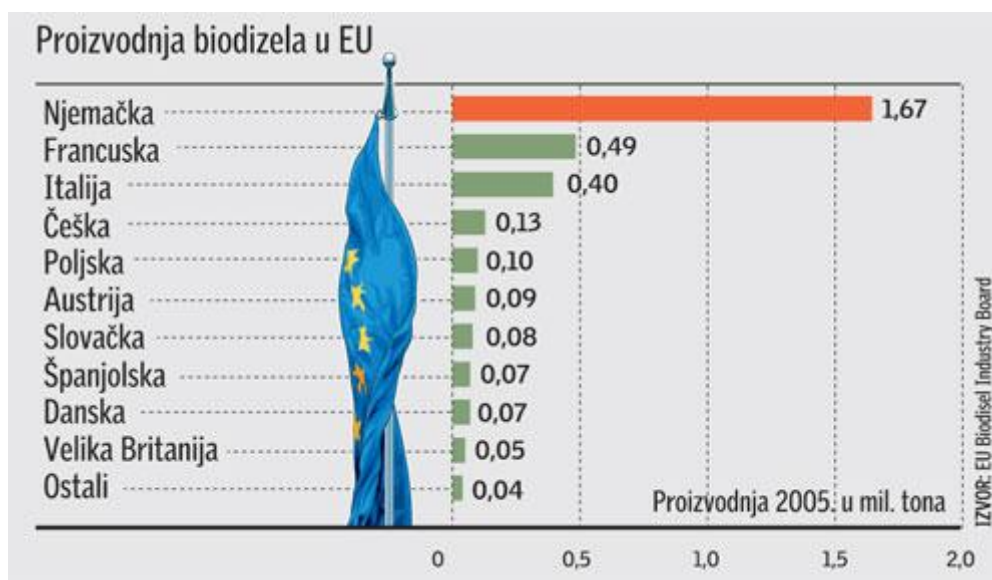
Slika 12. Apsorpcija vode pri različitim vlažnostima zraka

2.2.4. Ekonomski aspekt

Kao i kod nafte i drugih izvora energije, tako i kod biodizela cijene variraju ovisno o tržištu i ekonomiji. Cijena biodizela je nešto niža od fosilnog dizela, ali bilježi konstantan rast. Jedan od bitnih čimbenika koji utječe na cijenu biodizela jest sam izvor masnoća. Ovisno o kojoj se sirovini radi tako se kreću i cijene. Nije ista cijena biodizela dobivenog iz biljnog ulja ili životinjskih masnoća. Prvenstveno postoji razlika u količinama tih sirovina. Zatim jako je bitno koliki je udio slobodnih masnih kiselina, koje djeluju nepovoljno na kvalitetu goriva. Kod životinjskih masnoća je to jedan od većih problema, pa se moraju zbog toga provoditi određeni procesi esterifikacije kako bi se smanjila koncentracija slobodnih masnih kiselina. Samim time, postrojenja u kojima se proizvodi biodizel zahtijevaju dodatne investicije. Na slikama 13 i 14 prikazan je trend proizvodnje biodizela u zemljama članicama Europske Zajednice. Može se uočiti porast proizvodnje biodizela. U EZ, Njemačka najveći proizvođač biodizela.



Slika 13. Dijagram rasta proizvodnje biodizela u EU



Slika 14. Prikaz proizvodnje biodizela po pojedinim članicama EU

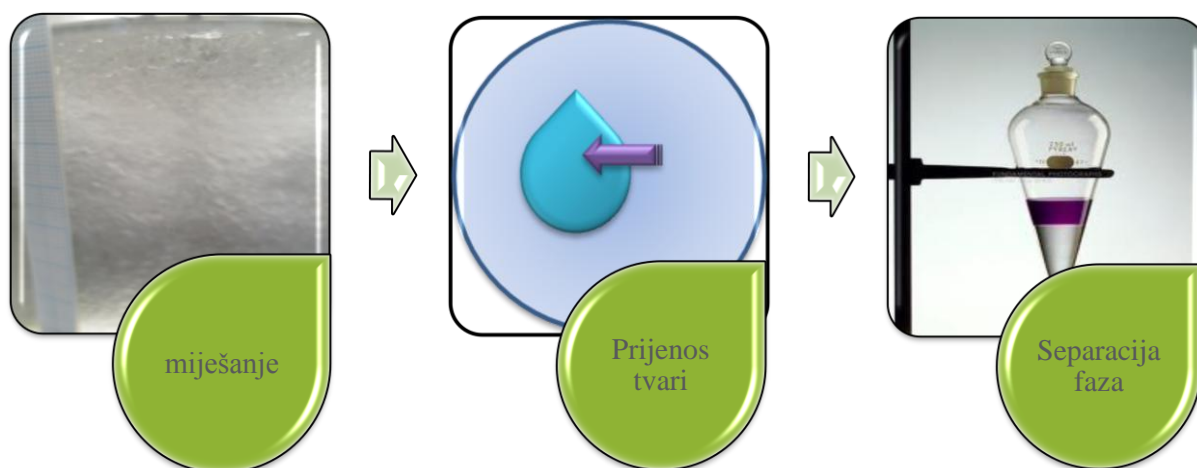
2.3.PROČIŠĆAVANJE BIODIZELA

2.3.1.Ekstrakcija kapljevina - kapljevina

Metoda uklanjanja glicerola iz sirovog biodizela koja je istražena u ovom radu je ekstrakcija kapljevina – kapljevina.

Ekstrakcija je separacijski proces u kojem se uklanja jedna ili više komponenti iz krutine ili kapljevine pomoću selektivnog otapala. Proces ekstrakcije odvija se u tri stupnja (slika 15):

1. miješanje kapljevite smjese sa sekundarnim otapalom i prijenos tvari
2. separacija izmješane otopine u dvije nemješljive faze
3. regeneracija selektivnog otapala



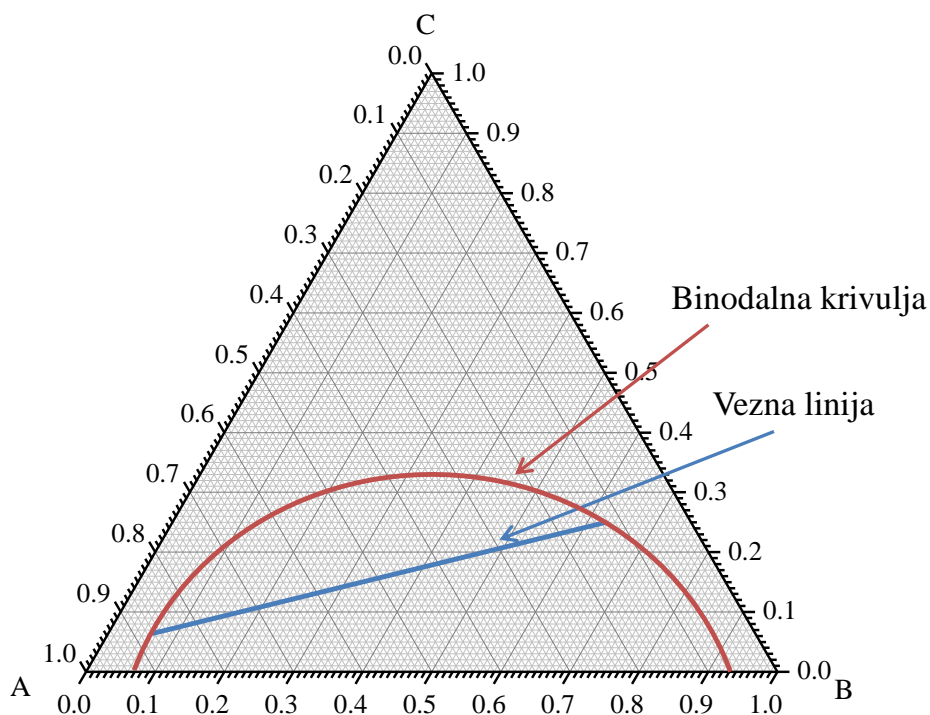
Slika 15. Ekstrakcija kapljevin – kapljevin

Tijekom ekstrakcije, pojna se smjesa miješa sa selektivnim otapalom pri čemu dolazi do međufaznog prijenosa tvari. Ključna komponenta, odnosno komponenta koju je potrebno ukloniti iz pojne smjese, sudjeluje u procesu prijenosa tvari a primarno i selektivno otapalo ne. Kada je postignuta ravnoteža, faze se separiraju a nakon toga je selektivno otapalo potrebno regenerirati kako bi se ponovno koristilo u procesu te kako ne bi došlo do stvaranja novog otpada.

Ekstrakcija kapljevin – kapljevin najčešće se prikazuje u trokutnom dijagramu prikazanom na slici 16. Vrhovi trokuta odgovaraju čistim komponentama: primarno otapalo, sekundarno otapalo i ključna komponenta. Binodalna, odnosno ravnotežna krivulja dijeli trokutni dijagram na dva dijela: homogeno područje iznad binodalne krivulje i heterogeno područje ispod binodalne krivulje. Vezne linije povezuju sastave rafinatne i ekstraktne faze u ravnoteži. Na temelju poznavanja ravnoteže kapljevin – kapljevin može se donijeti odluka o mogućnosti primjene sekundarnog otapala za uklanjanje ključne komponente iz primarnog otapala. Pri tome je bolje ako je heterogeno, dvofazno područje što veće, s malim područjem međusobne mješljivosti otapala i veznim linijama pozitivnog nagiba. Na temelju ravnotežnih podataka mogu se izračunati i koeficijent raspodjele, D i selektivnost, S odnosno veličine koje su mjera uspješnosti separacije ekstrakcijom.

$$D = \left(\frac{Y}{X} \right)_{eq} \quad (1)$$

$$S = \frac{D_B}{D_A} \quad (2)$$



Slika 16. Trokutni dijagram – fazna ravnoteža kapljevine-kapjevina

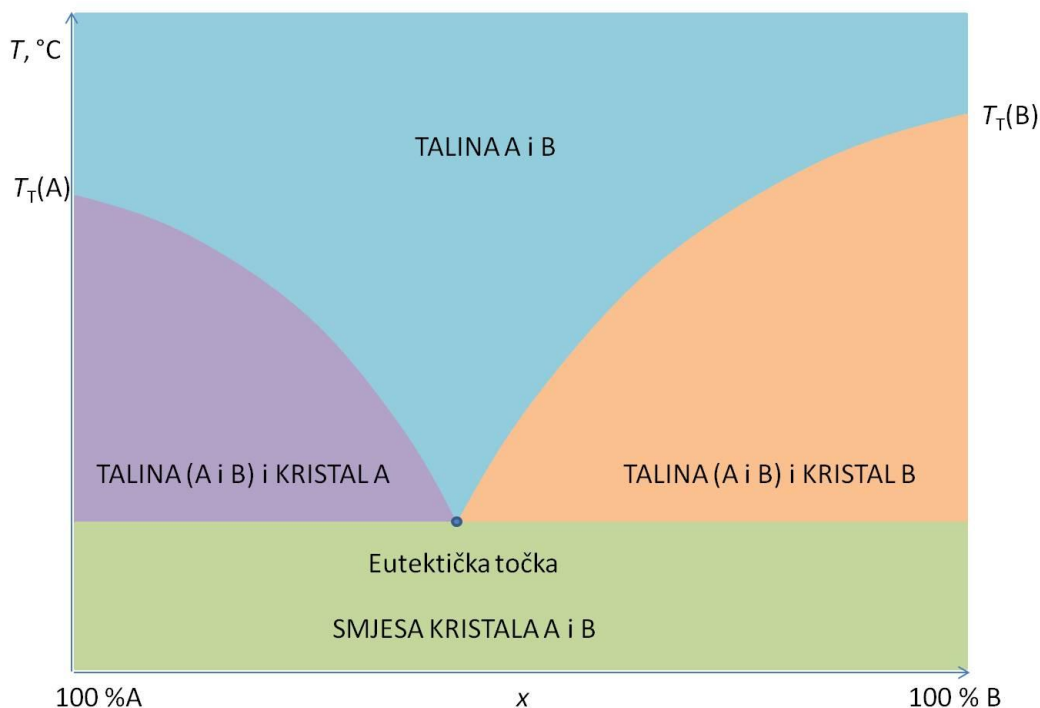
Za proces ekstrakcije, neophodno je odabrati odgovarajuće otapalo koje će zadovoljiti propisane krirerije:

- dobra topljivost ključne komponente
- nemješljivost otapala
- velika razlika u gustoći kako bi se osigurala dobra separacija
- regeneracija otapala
- mala viskoznost kako bi se smanjili otpori prijenosu tvari
- niski tlak para (rad u blagim uvjetima)
- stabilnost otapala
- siguran rad.

Kao selektivna otapala za uklanjanje zaostalog glicerola iz biodizela sintetiziranog iz otpadnih životinjskih masti, u ovom se radu odabrana tri eutektička otapala.

2.3.2. Eutektička otapala

Eutektička otapala su smjese dvije ekonomski i ekološki prihvatljive komponente s temperaturim taljenja nižom od temperature taljenja pojedinačnih komponenti.



Slika 17. Fazni dijagram dvokomponentne eutektičke smjese

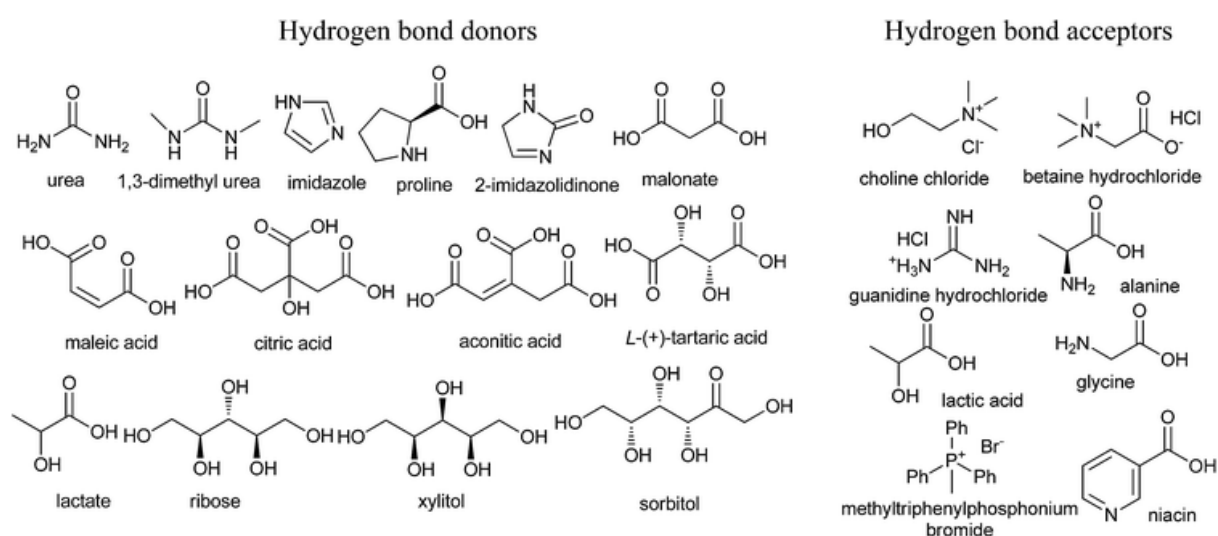
Prednost ovakvih otapala jest ta što se jednostavnosintetiziraju, nisu toksična kao druga otapala i niska im je cijena. Koriste se za procese separacije, prilikom dobivanja nekih anorganskih materijala, u elektrokemiji, kod pročišćavanja biodizela, separacije metala te kao katalizator. Osim toga primjenjuju se i prilikom procesa poliranja raznih materijala, poboljšavanja svojstava celuloze te pri punjenju cinkovih baterija. Često se koriste u kombinaciji s mikrovalnim zračenjem pri čemu se povećava njihova sposobnost otapanja i skraćuje se vrijeme trajanja procesa. Postoje četiri kategorije u koje svrstavamo eutektička otapala, i to su:

1. kvaterna amonijeva sol + metal klorid
2. kvaterna amonijeva sol + metal klorid hidrat
3. kvaterna amonijeva sol + donor vodikove veze
4. metal klorid hidrat + donor vodikove veze

Općenita formula eutektičkih otapala jest: $\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zY}$,

gdje je Cat^+ amonijev, fosfonijev ili sulfonijev kation; X^- Lewisova baza (halidni ion); Y Bronstedova kiselina.

Većina otapala kao kation koristi kvaterne amonijeve soli, ali ponekad se znaju koristiti i soli metala u kombinaciji s amidom ili alkoholom. Što se tiče primjene u industriji, ponekad dolazi do poteškoća zbog velike viskoznosti eutektičkih otapala (veliki ioni i malo praznog volumena). S druge strane, gustoću im je relativno mala i mogu biti u kapljevitom stanju i pri niskim temperaturama. Još jedna od prednosti ovih otapala jest ta što su pretežno biorazgradiva. Na slici 18. prikazani su donori i akceptori vodikove veze koji se najčešće koriste za pripravu eutektičkih otapala.



Slika 18. Donori i akceptori vodikove veze kod pripreme eutektičkih otapala

Na samom početku spomenuto je kako eutektička otapala imaju niže točke taljenja u odnosu na pojedine komponente. Razlog tome je delokalizacija naboja oko vodikove veze, koja se stvara između halidnog iona i donora vodikove veze. Kao amonijeva sol najčešće se koristi kolin klorid³ kojim se mogu postići dobra svojstva otapala. Upravo zbog toga se najviše i proučava treća kategorija eutektičkih otapala u kojoj se kao komponente koriste kolin klorid i donor vodikove veze.

Eutektičke se smjese u posljednje vrijeme koriste u procesu proizvodnje biodizela i to u procesu predobrade sirovine s prevelikim udjelom slobodnih masnih kiselina kao katalizatori; kao katalizatori, otapala ili pomoćna otapala u procesu transesterifikacije te kao otapala za uklanjanje suviška glicerola iz sirovog biodizela.

³kolin- provitamin

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1.CILJ

Cilj ovog završnog rada je sintetizirati biodizel iz otpadnih životinjskih masti kemijskom transesterifikacijom u prisustvu lužnatog katalizatora, te ukloniti zaostali glicerol iz sirovog biodizela ekstrakcijom pomoću ekološki prihvatljivih eutektičkih otapala. Biodizel je sintetiziran iz telećeg loja i pačje masti, a kao selektivna otapala korištena su kolin klorid – etilen glikol, kolin klorid – glicerol i kolin klorid – jabučna kiselina- voda.

3.2. Materijal

Za reakciju transesterifikacije korišten je natrijev hidroksid kao katalizator koji je prethodno otopljen u bezvodnom metanolu.

Eutektičke smjese sintetizirane su iz kolin klorida kao akceptora vodikove veze te glicerola, etilen glikola i jabučne kiseline i vode kao donora vodikove veze.

3.3. Priprava eutektičkih otapala

Prije priprave eutektičkih otapala, kolin klorid, glicerol, etilen glikol i jabučna kiselina sušeni su 8 sati u vakuum sušioniku pri temperaturi 60°C i minimalnom tlaku. Nakon toga su komponente vagane u točno definiranim molnim omjerima (1:2,5; 1:1 i 1:1), unesene u tikvicu s okruglim dnom te sumiješane u vakuum isparivaču pri 60 °C i minimalnom tlaku do postizanja prozirne homogene otopine. Na slici 19. prikazani su vakuum sušionik i vakuum isparivač. S obzirom da je viskoznost eutektičkog otapala s jabučnom kiselinom jako viskozno, dodano mu je 30 masenih % vode. Pripravljena eutektička otapala prikazana su na slici 20.



Slika 19. Vakuum sušionik i vakuum isparivač



Slika 20. Pripravljena eutektička otapala

3.4. Otapanje životinjskih masti

Teleći loj i pačja mast u čvrstom su stanju pa ih je bilo potrebno otopiti kako bi se dobilo ulje. Mast je usitnjena na male komadiće te prebačena u termostatisani reaktor, slika 21. Mast se otapala pri temperaturi od 70 °C i 280 o/min oko 8 sati. Otopljena je mast profiltrirana, a postupak otapanja je ponovljen do dobivanja bistrog ulja.



Slika 21. Otapanje masnoća u reaktoru uz miješanje

3.5. Priprema otopine natrijeva metoksida

Za pripravu otopine natrijeva metoksida korišten je natrijev hidroksid, prethodno osušen pod vakuumom, te bezvodni metanol. Za 100 mL otopljene teleće masti potrebno je bilo 20 mL metanola i 0,6 g natrijeva hidroksida, dok je za 60 mL otopljene pačje masti bilo potrebno 12 mL metanola i 0,36 g natrijeva hidroksida. Definirana masa NaOH dodana je u definiran volumen metanola te je smjesa miješana na magnetskoj miješalici 90 minuta, slika 22.



Slika 22. Otapanje NaOH u metanolu

3.6. Sinteza biodizela

Otopljena mast i pripravljena otopina natrijeva metoksida uneseni su u termostatirani reaktor te je smjesa miješana 90 minuta pri temperaturi od 50 °C. Tijekom reakcije mogao se uočiti nastali glicerol koji je u obliku kapljica bio dispergirani u biodizelu, slika 23. Nakon prestanka miješanja glicerol je ostao na dnu reaktora. Nakon provedene reakcije, prvo je glicerol uklonjen filtriranjem preko gaze, slika 24. Kako bi se osiguralo potpuno razdvajanje glicerola i biodizela smjesa je prebačena u lijevak za odjeljivanje gdje je ostavljena 90 minuta, slika 25. Glicerol koji je veće gustoće od biodizela istaložio se na dno lijevka. Gornji bistri sloj bio je biodizel. Nakon što je uklonjen glicerol, iz biodizela je uklonjen eventualni suvišak metanola, sušenjem u vakuum sušioniku pri sobnoj temperaturi tijekom 15 minuta. Sintetizirani i osušeni biodizeli prikazani su na slici 26.



Slika 23. Sinteza biodizela



Slika 24. Uklanjanje glicerola filtracijom



Slika 25. Separacija biodizela i glicerola u lijevku za odjeljivanje



Slika 26. Sirovi biodizel sintetiziran iz telećeg loja i pačje masti

3.7. Pročišćavanje biodizela

Ekstrakcija glicerola iz sirovog biodizela provedena je u šaržnom ekstraktoru s mehaničkim miješanjem, slika 27. Maseni omjer biodizela i eutektičkog otapala bio je 1:1. Proces je trajao 90 minuta pri temperaturi od 50 °C i brzini vrtnje miješala od 400 o/min.



Slika 27. Ekstrakcija glicerola iz biodizela

Nakon ekstrakcije smjesa je prebačena u lijevak za odjeljivanje i ostavljena 24 sata da se faze u potpunosti razdvoje, slika 28. Gornja faza bio je biodizel a donja eutektičko otapalo.



Slika 28. Separacija biodizela i eutektičkog otapala

3.8. Karakterizacija eutektičkih otapala, otopljenih masti i biodizela

3.8.1. Mjerenje gustoće



Slika 29. Uređaj za mjerenje gustoće

Gustoća eutektičkih otapala, otopljenih životinjskih masti i biodizela određena je pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku pomoću densitometra METTLER TOLEDO Densito 30PX (slika 29.).

3.8.2. Određivanje kiselinskog broja

Za određivanje kiselinskog broja korištene su sljedeće kemikalije: otopina fenolftaleina (indikator) , KOH, smjesa etanola i etera (1:1).

5 g otopljene masti otopi se u smjesi etanola i etera. U tikvicu se doda 5 kapi fenolftaleina. Otopina se titrira pomoću otopine KOH u etanolu ($c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$) do točke titracije. Promjena boje otopine u ružičastu dokaz je da je došlo do točke titracije, odnosno neutralizacija (slika 30.). Kiselinski broj računa se prema sljedećem izrazu:

$$KB = \frac{V(\text{KOH}) \cdot c(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH})}{m(\text{ulja})} \cdot 1000 \quad (3)$$



Slika 30. Određivanje kiselinskog broja

3.8.3. FTIR analiza

Kvalitativna analiza biodizela provodi se pomoću infracrvenog spektrofotometra s Fourierovom transformacijom signala povezanog na toplinske metode za simultanu plinsku analizu ili skraćeno FTIR- TG- DSC/ DTA- EGA analiza. Mjerenja su provedena na uređaju Bruker Vertex 70 (slika 31). Uređaj je povezan s računalom koje pomoću programa upravlja

sustavom. Spektroskopija u infracrvenom području temelji se na međudjelovanju infracrvenog zračenja s molekulama. Molekule apsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje valnih duljina koje odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza, karakterističnim za vrstu veze i kemijsku skupinu koja vibrira.



Slika 31. Uređaj za FTIR analizu- *Bruker Vertex 70*

3.8.4. ^1H NMR analiza

Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (spektroskopija NMR) je analitička metoda koja koristi magnetska svojstva jezgri pojedinih atoma za analizu fizičkih i kemijskih svojstava molekule u kojoj se atomi nalaze. Bazira se na fenomenu nuklearne magnetske rezonancije i omogućuje detaljnu informaciju o strukturi, dinamici i kemijskom okolišu molekule.



Slika 32. ^1H NMR Spektrometar *Bruker Avance 300*

Uređaj korišten za NMR spektroskopiju analizira uzorke eutektičke smjese prije i poslije ekstrakcije jednodimenzionalnom tehnikom H-1. NMR Spektrometar *Bruker Avance 300*, prikazan je na slici 32. Za snimanje spektara korištena je spektralna širina od 6172,84 Hz, akvizicijsko vrijeme od 5,31 s i 32 snimka. Broj korištenih točaka u vremenskoj domeni iznosi 32768, a digitalna rezolucija 0,30 Hz po točki. Vrijeme relaksacije između pulseva bilo je 10 s.

3.8.5.GC analiza

Kvantitativna analiza biodizela prije i poslije ekstrakcije provodi se pomoću plinskog kromatografa *Shimadzu GC-2014*. Plinska kromatografija (GC) je metoda odvajanja koja se zasniva na različitoj raspodjeli komponenti uzorka između dvije faze od kojih je jedna nepokretna (stacionarna), a druga pokretna (mobilna). Stacionarna faza može biti čvrsta ili tekuća, a mobilna plinovita. Komponente se pod utjecajem mobilne faze kreću kroz stacionarnu fazu različitom brzinom i tako se razdvajaju. Dobiveni kromatogrami kvalitativno i kvantitativno određuju sastav plinskog ili tekućeg uzorka.



Slika 33. Uređaj za GC analizu- *Shimadzu GC-2014*

Plinski kromatograf Shimadzu GC-2014 (Kyoto, Japan) opremljen je FID detektorom i Zebron ZB-wax GC kolonom (duljina 30 m, I.D. 0.53 mm i debljina filma 1.00 μm), slika 33. Kolona se zagrijava na 180 $^{\circ}\text{C}$. Na toj temperaturi zadržava se 1 min a onda se grije na 230 $^{\circ}\text{C}$

brzinom 5 °C/min. Ukupno vrijeme trajanja analize je 15 minuta. Plin nosioc je helij (1,97 cm³/min).

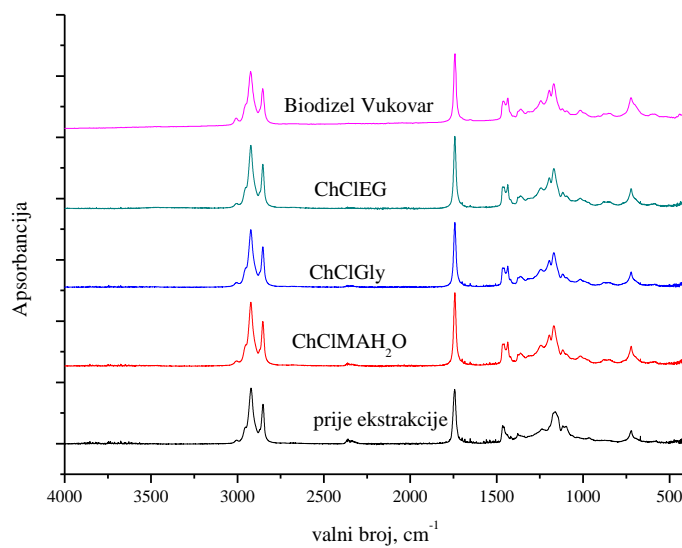
4. REZULTATI

Tablica 3. Gustoće biodizela i eutektičkih otapala pri 25 °C i atmosferskom tlaku

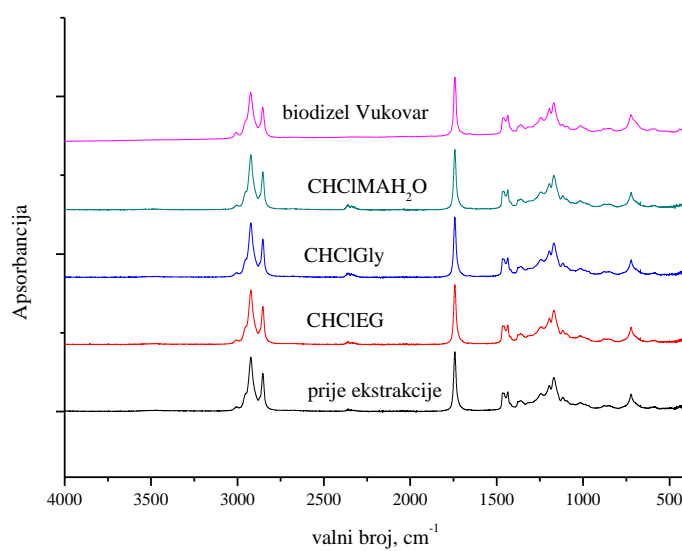
	biodizel		Otapalo		
	Teleći loj	Pačja mast	kolin klorid etilen glikol	kolin klorid glicerol	ChCl:Ma 30% H ₂ O
Gustoća, g cm ⁻³	0,8825	0,8857	1,1234	1,095	1,1910

Tablica 4. Kiselinski broj sirovina za sintezu biodizela

Sirovina	Kiselinski broj
Teleći loj	1,076
Pačja mast	1,185



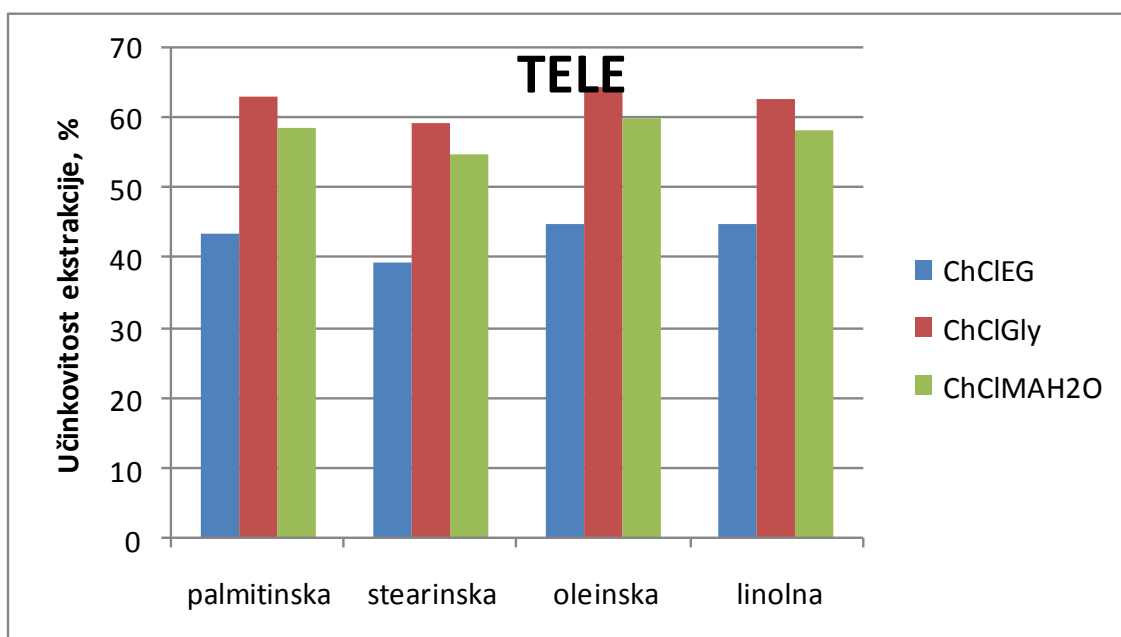
Slika 34. FTIR spektri biodizela sintetiziranog iz telećeg loja prije i nakon ekstrakcije



Slika 35. FTIR spektri biodizela sintetiziranog iz pačje masti prije i nakon ekstrakcije

Tablica 5. Koncentracija estera masnih kiselina u biodizelu sintetiziranom iz telećeg loja

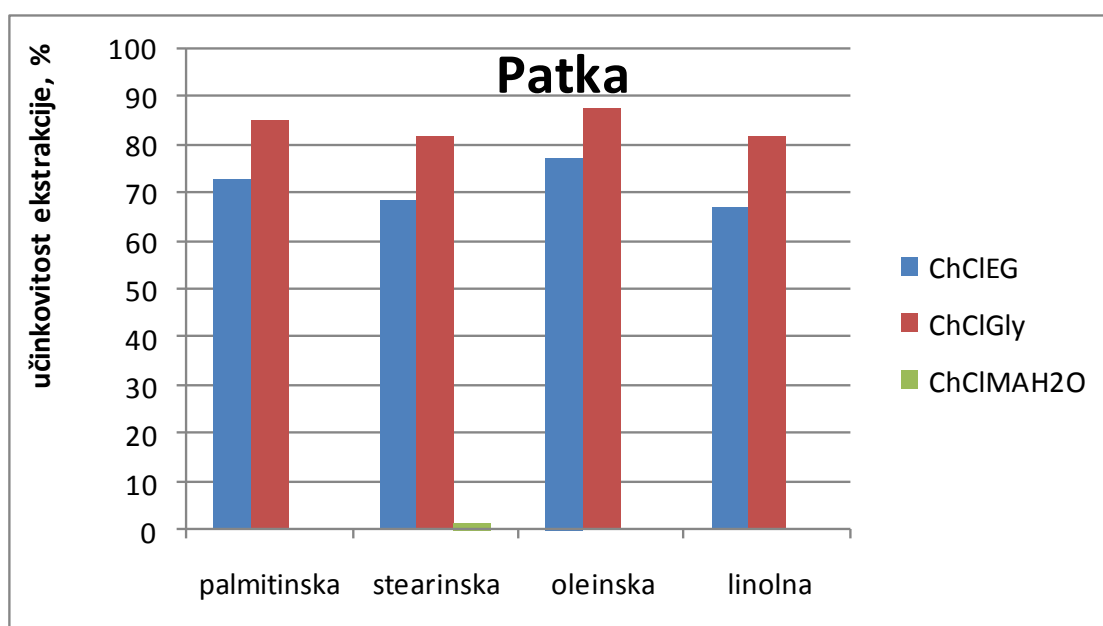
	Maseni udio			
	Palmitinska kiselina	Stearinska kiselina	Oleinska kiselina	Linolna kiselina
Prije ekstrakcije	0,1739	0,0575	0,2843	0,0666
DES	Nakon ekstrakcije			
ChClEG	0,0983	0,0348	0,1567	0,0366
ChClGly	0,0640	0,0233	0,1009	0,0247
ChClMa30% H ₂ O	0,0719	0,0259	0,1136	0,0279



Slika 36. Učinkovitost ekstrakcije estera masnih kiselina iz biodizela sintetiziranog iz telećeg loja

Tablica 6. Koncentracija estera masnih kiselina u biodizelu sintetiziranom iz pačje masti

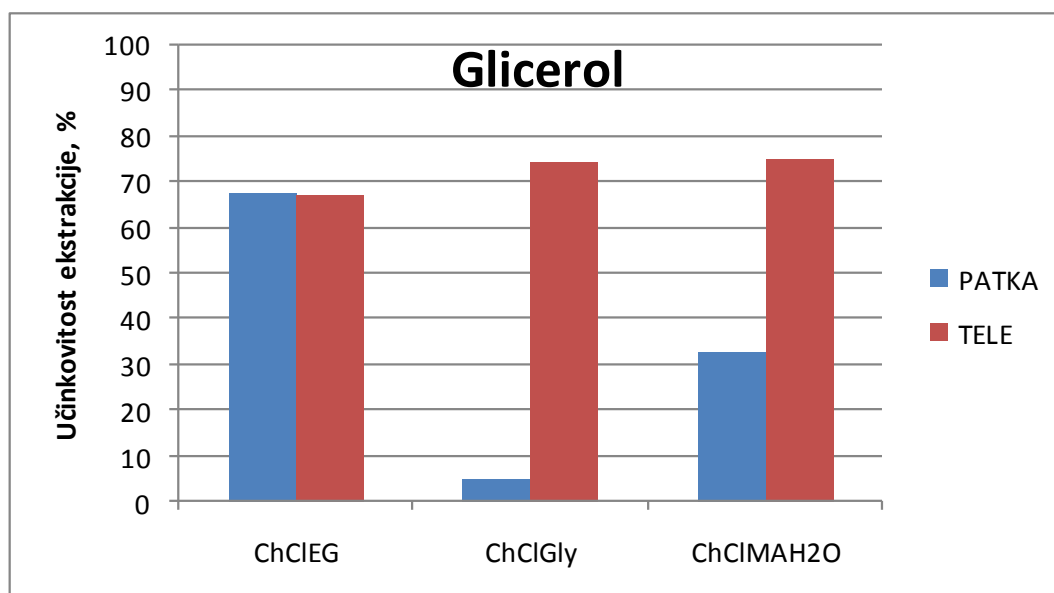
	Maseni udio			
	Palmitinska kiselina	Stearinska kiselina	Oleinska kiselina	Linolna kiselina
Prije ekstrakcije	0,1679	0,0550	0,3599	0,0798
DES	Nakon ekstrakcije			
ChClEG	0,0454	0,0174	0,0819	0,0264
ChClGly	0,0246	0,0100	0,0444	0,0146
ChClMa30% H ₂ O	0,2406	0,0542	0,3663	0,1005



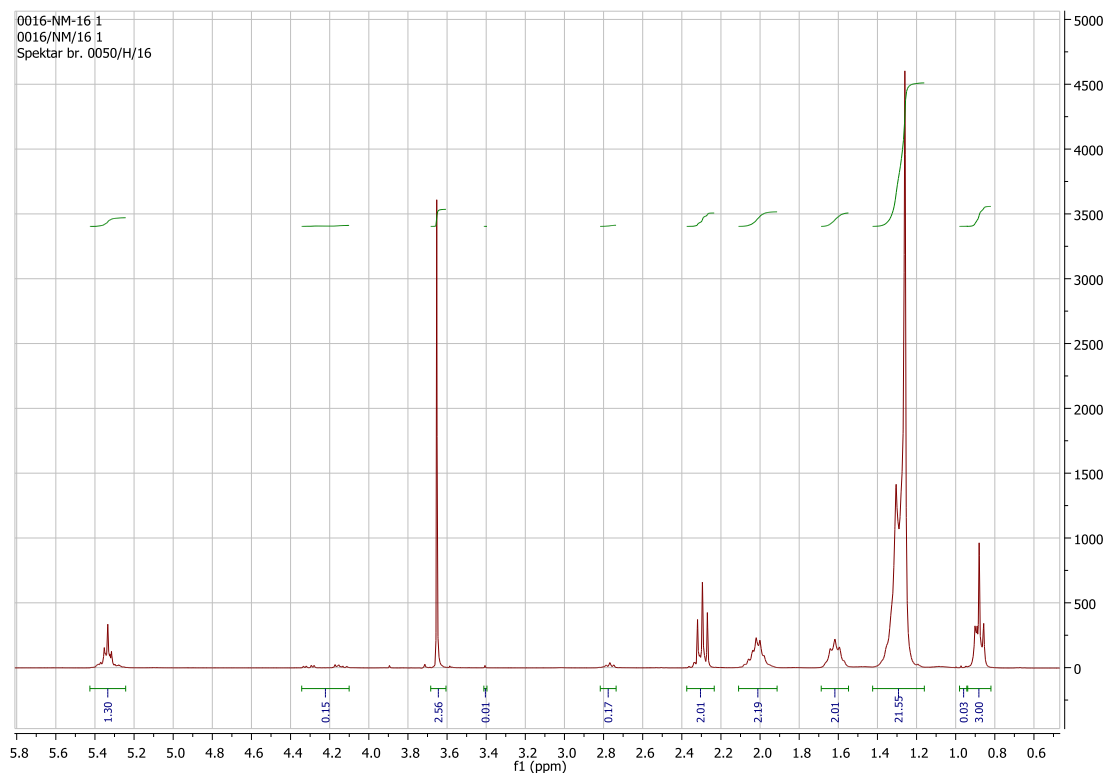
Slika 37. Učinkovitost ekstrakcije estera masnih kiselina iz biodizela sintetiziranog iz pačje masti

Tablica 7. Koncentracija glicerola u biodizelu prije i nakon ekstrakcije

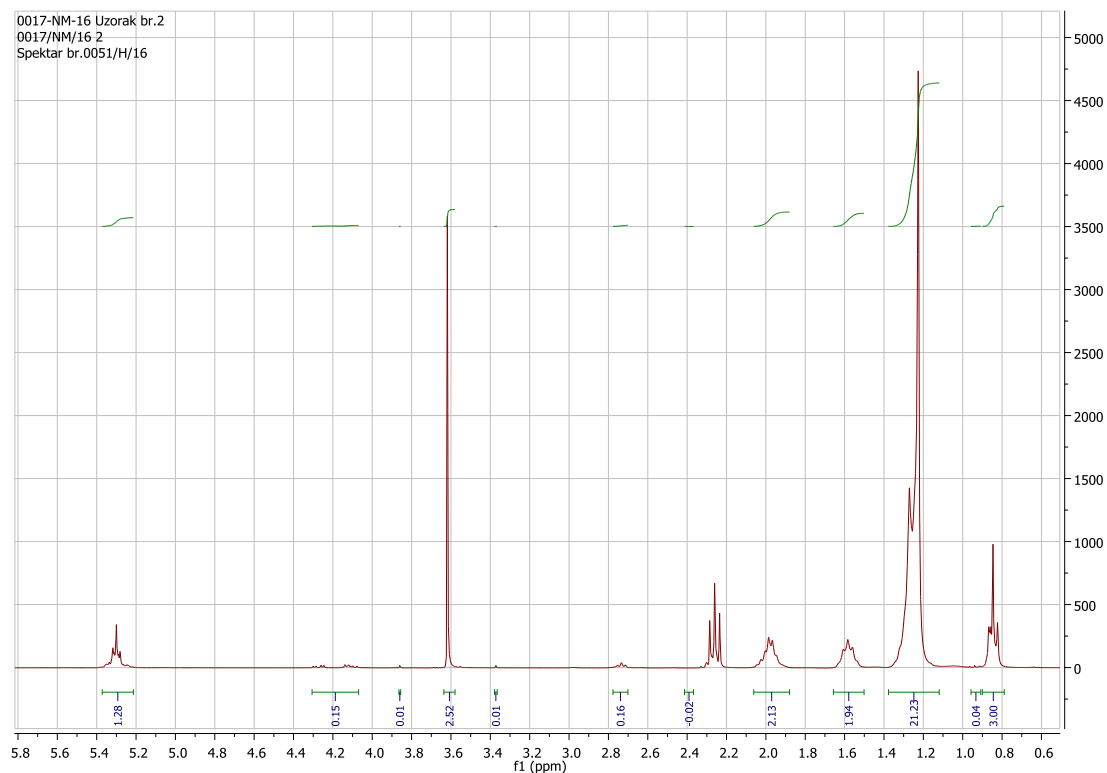
	Maseni udio glicerola	
	Teleći loj	Pačja mast
Prije ekstrakcije	0,01695	0,01824
DES	Nakon ekstrakcije	
ChClEG	0,00559	0,00589
ChClGly	0,00434	0,01787
ChClMa30% H ₂ O	0,00429	0,01824



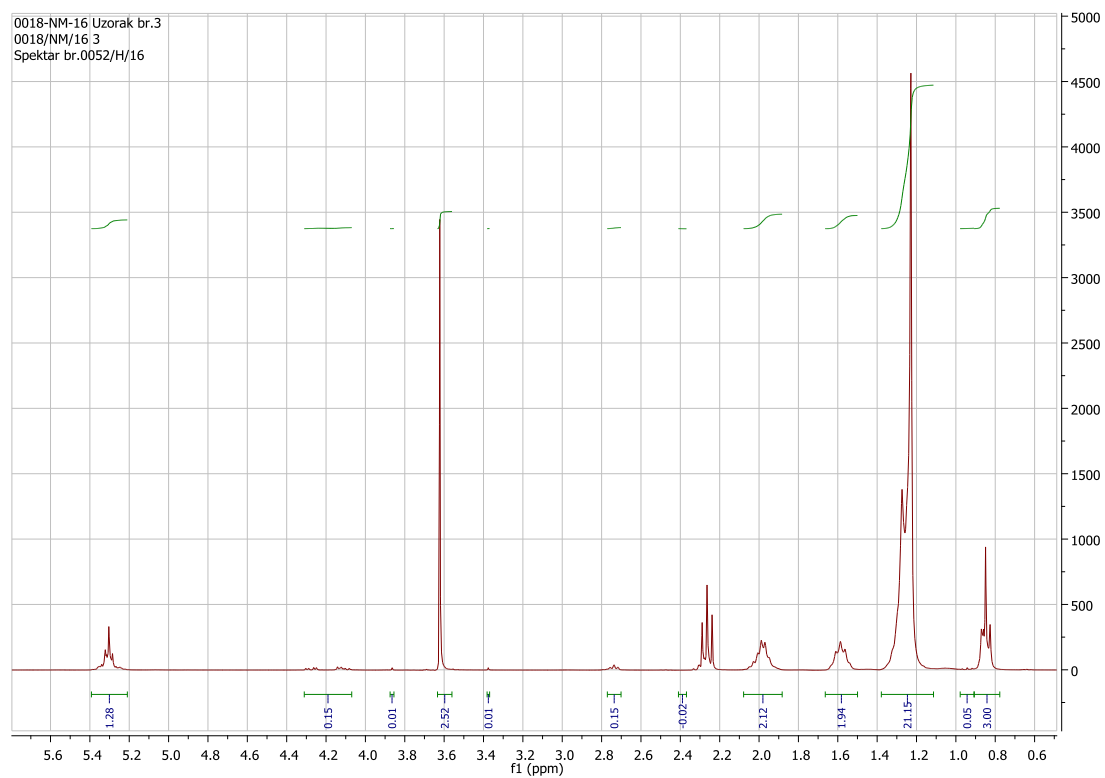
Slika 38. Učinkovitost ekstrakcije glicerola iz biodizela sintetiziranog iz životinjskih masti



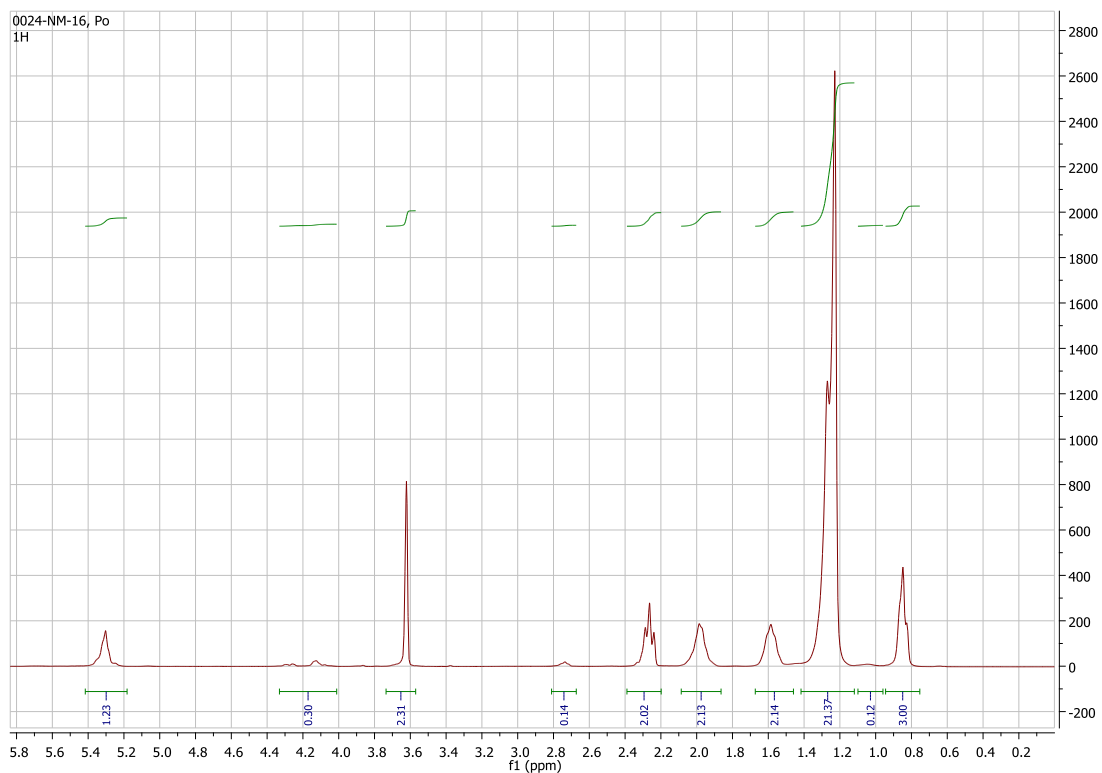
Slika 39. ^1H NMR spektar biodizela sintetiziranog iz telećeg loja nakon ekstrakcije s CHCl_3 (85,57 % FAME)



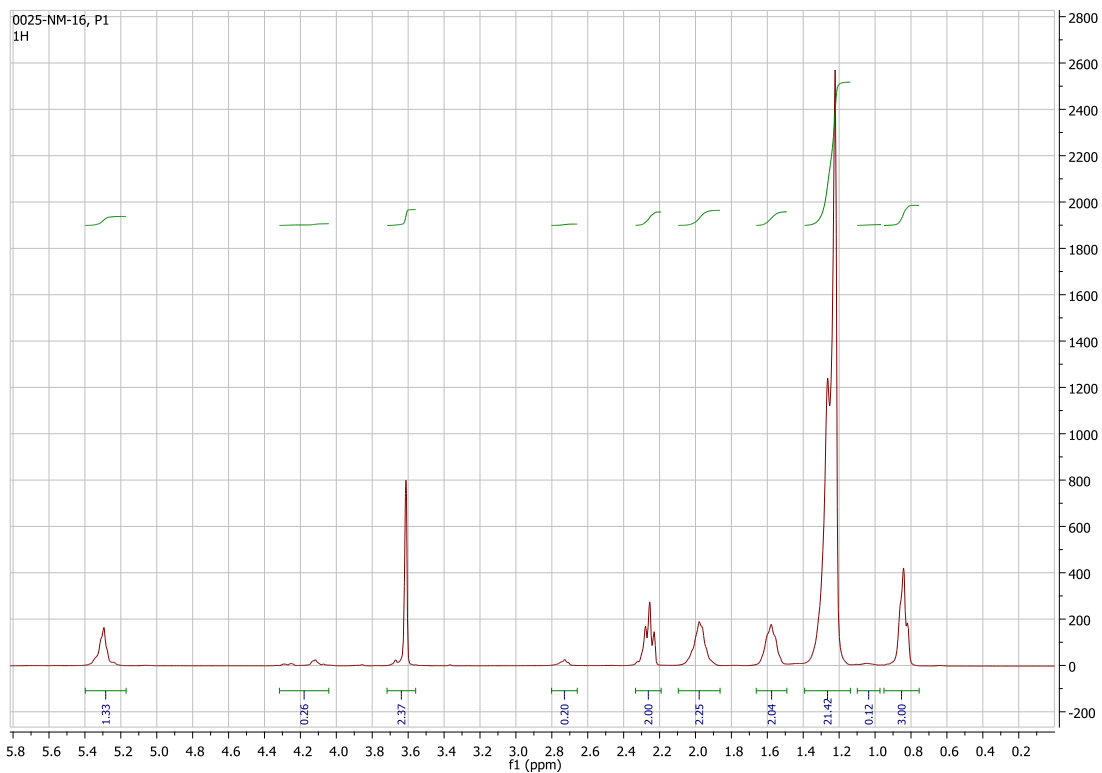
Slika 40. ^1H NMR spektar biodizela sintetiziranog iz telećeg loja nakon ekstrakcije s CHCl_3 (87,50 % FAME)



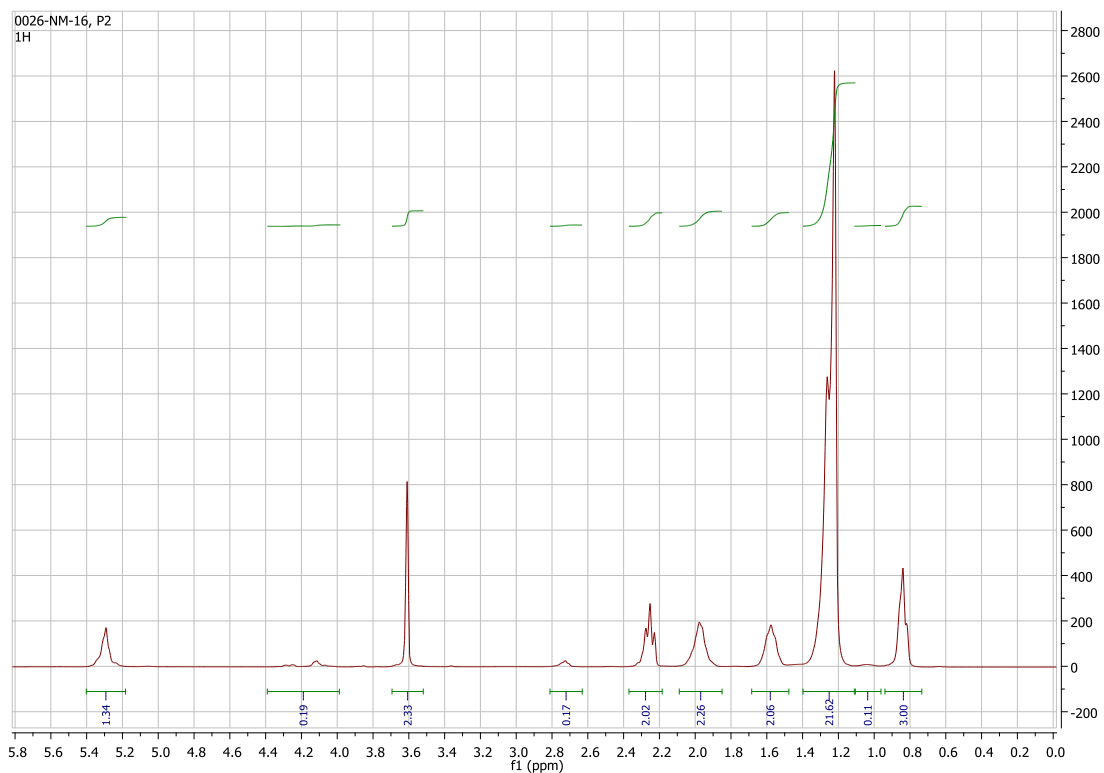
Slika 41. ^1H NMR spektar biodizela sintetiziranog iz telećeg loja nakon ekstrakcije s $\text{CHCl}_3/\text{Ma}30\%\text{H}_2\text{O}$ (87,05 % FAME)



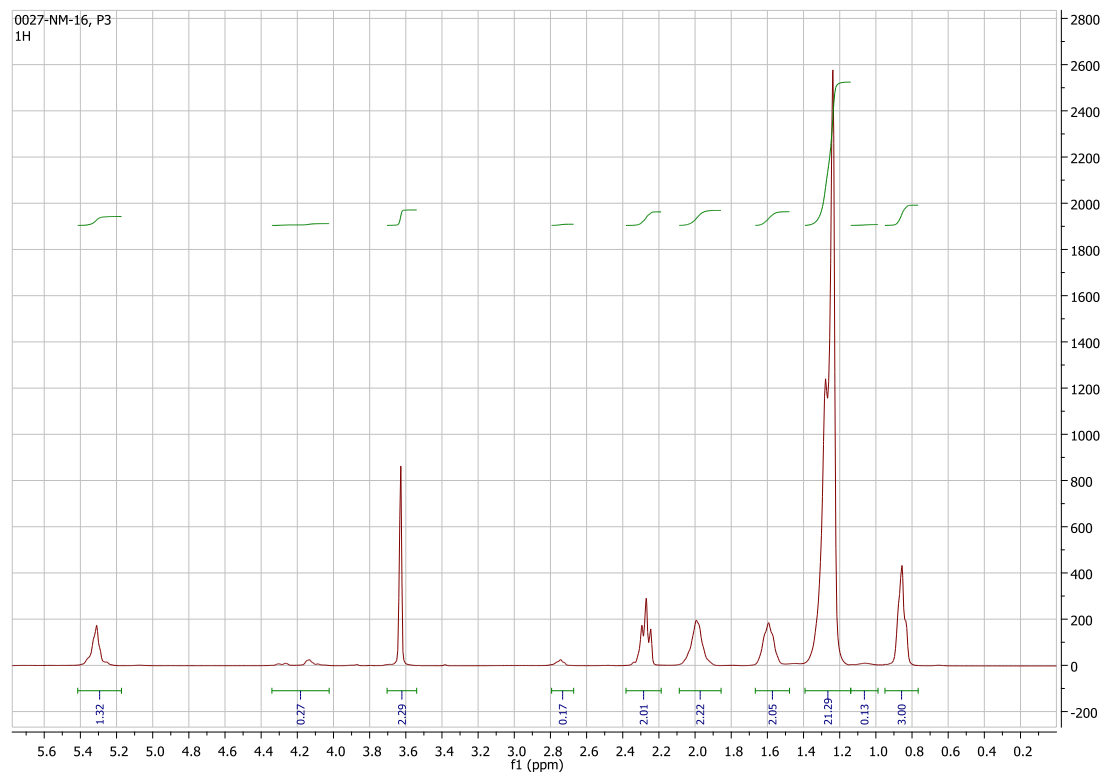
Slika 42. ^1H NMR spektar biodizela sintetiziranog iz pačje masti prije ekstrakcije (76,24 % FAME)



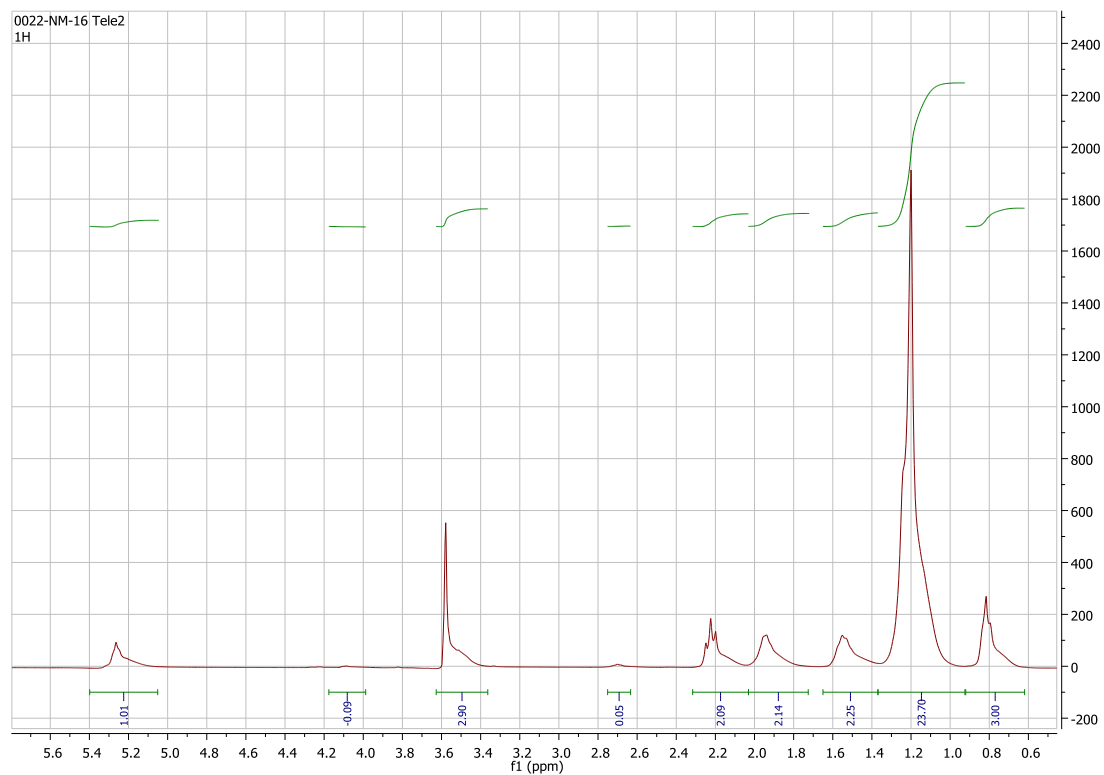
Slika 43. ^1H NMR spektar biodizela sintetiziranog iz pačje masti nakon ekstrakcije s ChClEG (79,00 % FAME)



Slika 44. ^1H NMR spektar biodizela sintetiziranog iz pačje masti nakon ekstrakcije s CHCl_3/Gly (76,90 % FAME)



Slika 45. ^1H NMR spektar biodizela sintetiziranog iz pačje masti nakon ekstrakcije s $\text{CHCl}_3/\text{30}\%\text{H}_2\text{O}$ (75,95 % FAME)



Slika 46. ^1H NMR spektar biodizela sintetiziranog iz telečeg loja nakon ekstrakcije pri 60 °C s $\text{CHCl}_3/\text{Ma}30\%\text{H}_2\text{O}$ (92,50 % FAME)

Tablica 8. Specifikacija biodizela dobivenih iz telećeg loja nakon ekstrakcije pri 60 °C s ChClMa30%H₂O (92,50 % FAME)

Značajke	Jedinice	Biodizel	Std
Pepeo sulfatni	%m/m	< 0,005	< 0,2
Sumpor-uv fluorescencija	%m/m	4,5	< 10
Metilni esteri masnih kiselina (FAME)	%m/m		
Ukupni sadržaj metilnih estera masnih kiselina	%m/m	92,5	>96,5
C18:3- određivanje sadržaja metilnog estera linolenske kiseline	%m/m	0,6	<12
Jodni broj	g J2/100g	50,1	120
Metilni esteri masnih kiselina (FAME- određivanje sadržaja metanola	%m/m	< 0,01	<0,2
Određivanje slobodnog i ukupnog glicerola, mono, di i triglicerida (FAME)			
Glicerol ukupni	%m/m	0,425	<0,25
Slobodni glicerol	%m/m	< 0,005	<0,02
Monogliceridi	%m/m	0,55	<0,7
Digliceridi	%m/m	0,47	<0,2
Trigliceridi	%m/m	2,1	<0,2

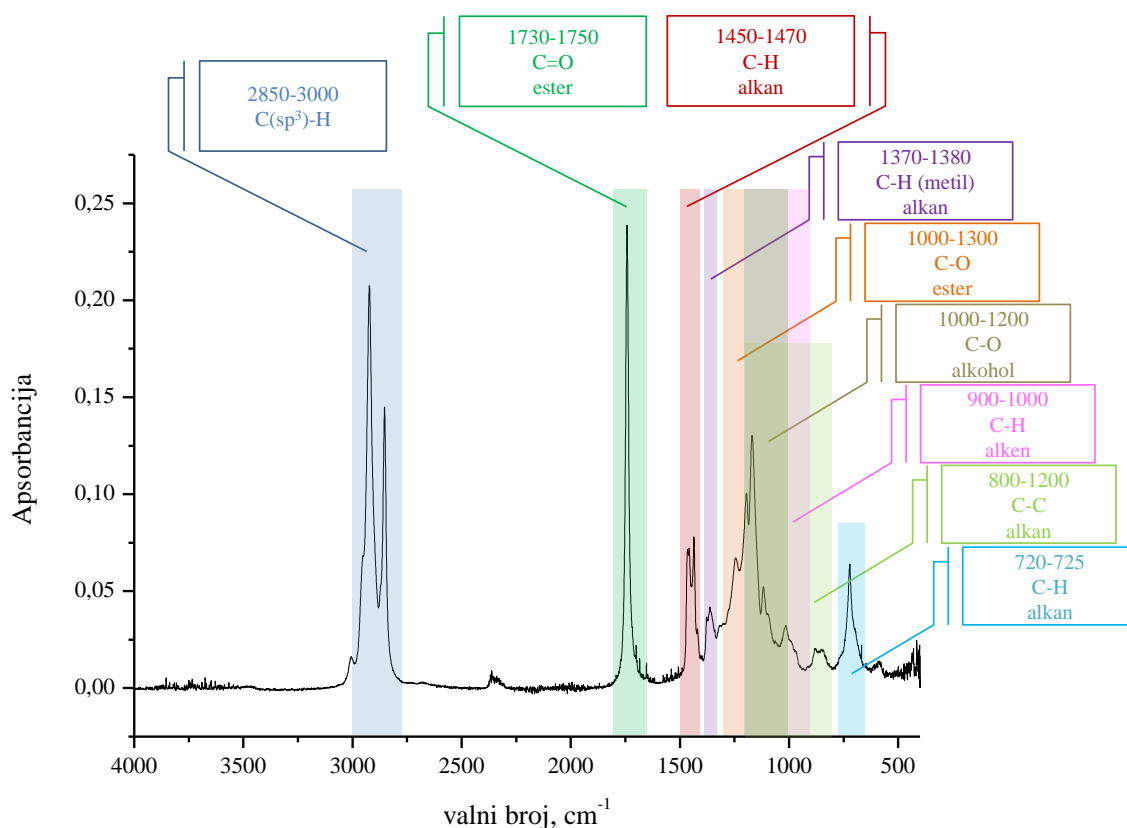
5. RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je sintetizirati biodizel iz životinjskih masti te primjenom eutektičkih otapala ukloniti zaostali glicerol.

S obzirom da je jedan od kriterija koje otapalo mora zadovoljiti da bi bilo pogodno za ekstrakciju, dovoljno velika razlika u gustoći između pojne smjese i otapala izmjerene su gustoće biodizela i eutektičkih otapala pri sobnim uvjetima, a dobiveni su rezultati prikazani u tablici 3. Gustoće proizvedenih biodizela zadovoljavaju standard EN 14214 propisan od Europskog odbora za normizaciju, što znači da se gustoće proizvedenih biodizela nalaze unutar dopuštenih granica od 0,860- 0,900 g/ cm³. Gustoća eutektičkih smjesa relativno je velika te je jedan od glavnih nedostataka takvih otapala. Kapljevine veće gustoće slabije se raspršuju pri miješanju što uzrokuje manju površinu izmjene tvari pri ekstrakciji kao i manje brzine prijenosa tvari, što može rezultirati smanjenom učinkovitosti ekstrakcije. No, pozitivna strana velike razlike u gustoćama eutektičke smjese i biodizela je što nakon procesa ekstrakcije dolazi do vrlo brzog odvajanja faza pri čemu je eutektička smjesa donja, a biodizel gornja faza.

Da bi se biodizel mogao sintetizirati metodom kemijske transesterifikacije katalizirane lužnatim katalizatorom polazna sirovina mora biti visoke kvalitete, odnosno sadržavati mali udio slobodnih masnih kiselina i vode. U tablici 4. prikazane su eksperimentalno određene vrijednosti kiselinskog broja za otopljeni teleći loj i pačju mast. Obje polazne sirovine imaju kiselinski broj manji od 2 mg KOH/g masti, čime je zadovoljen uvjet za primjenu lužnatog katalizatora. Dugotrajno otapanje masti osiguralo je uklanjanje eventualno prisutne vode u uzorcima polaznih sirovina.

FTIR spektri biodizela sintetiziranog iz telećeg loja i pačje masti prikazani su na slikama 34. i 35. Na slikama su prikazani i FTIR spektri komercijalnog biodizela proizvedenog u tvrtki za proizvodnju biodizela „Biodizel Vukovar d.o.o.“. FTIR spektri biodizela sintetiziranih iz telećeg loja i pačje masti jednaki su spektru uzorka komercijalnog biodizela što ukazuje na kvalitetu biodizela proizvedenog u laboratoriju. Na slikama je prikazan i FTIR spektar biodizela prije ekstrakcije s eutektičkim otapalima. S obzirom na malu koncentraciju glicerola u biodizelima na FTIR spektrima se ne uočava glicerol. Na slici 47. prikazane su karakteristične vrpce koje su omogućili identifikaciju funkcionalnih skupina biodizela. Vrpca karakteristična za estere nalazi se na valnom broju 1740 cm⁻¹ i vidljiva je na svim spektrima.

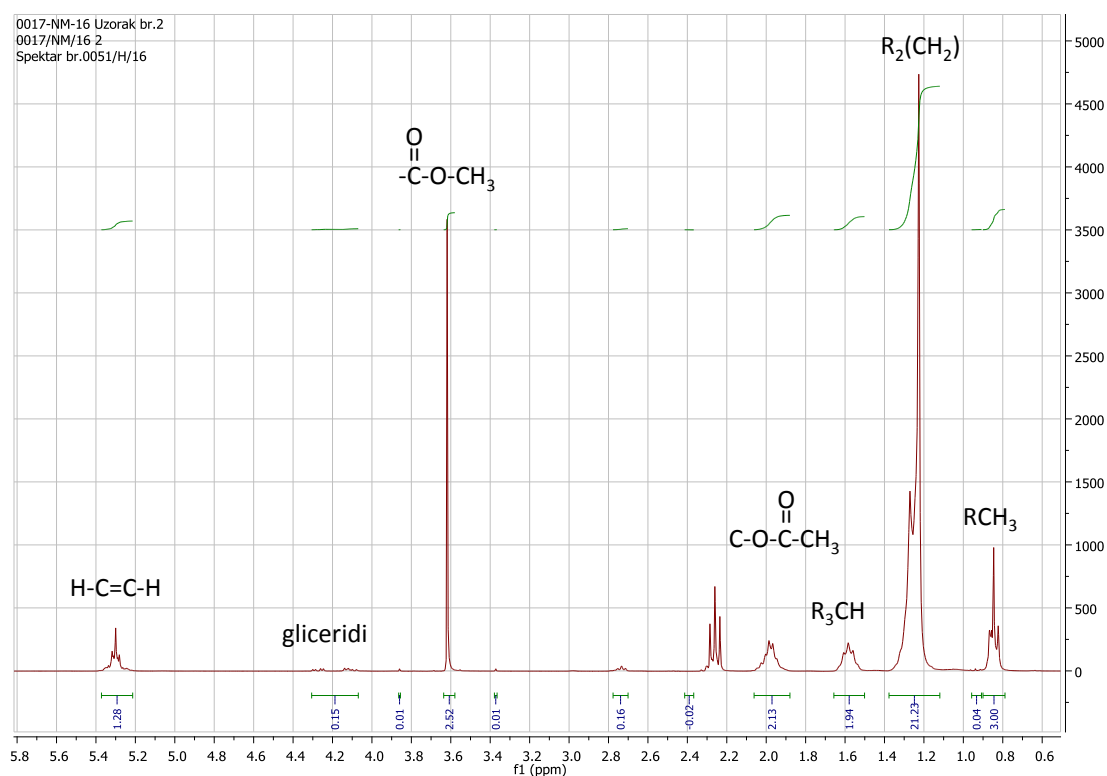


Slika 47. FTIR spektar biodizela

Da bi se izračunala učinkovitost ekstrakcije glicerola iz biodizela pomoću odabranih eutektičkih otapala uzorci su analizirani plinskom kromatografijom. U tablicama 5. i 6. prikazane su koncentracije estera masnih kiselina u biodizelima sintetiziranim iz životinjskih masti, a na slikama 36. i 37. učinkovitost ekstrakcije estera masnih kiselina. U tablici 7. i na slici 38. prikazane su koncentracije glicerola prije i nakon ekstrakcije te učinkovitost ekstrakcije glicerola. Najpovoljnije otapalo trebalo bi biti selektivno, odnosno u njemu bi se trebao otapati samo glicerol, a ne i esteri masnih kiselina. Na temelju prikazanih rezultata može se zaključiti da se otapaju i esteri, a kao najnepovoljnije otapalo pokazalo se eutektičko otapalo ChClGly . Učinkovitost ekstrakcije veća je za biodizel sintetiziran iz telećeg loja.

Kvaliteta biodizela istražena je i ^1H NMR analizom. Na slikama 39. do 45. prikazani su ^1H NMR spektri biodizela nakon ekstrakcije s odabranim otapalima. Za biodizel dobiven iz pačje masti prikazan je i spektar biodizela prije ekstrakcije. Spektri odgovaraju spektrima biodizela što se najbolje vidi iz signala na 3,6 ppm-a koji pripadametoksi protonima, karakterističnim za biodizel odnosno estere, slika 48. Na temelju spektara izračunat je udio metil estera masnih kiselina u biodizelu. Biodizel sintetiziran iz telećeg loja kvalitetniji su od biodizela sintetiziranog iz pačje masti jer sadrže veći udio FAME. Kako bi se dobio kvalitetniji biodizel

iz pačje masti potrebno je prilagoditi uvjete sinteze biodizela, bilo promjenom katalizatora bilo promjenom radnih uvjeta, čime bi se osigurala potpuna konverzija mono-, di- i triglicerida u FAME. Na temelju ^1H NMR spektara može se zaključiti da je za ekstrakciju zaostalog glicerola iz biodizela sintetiziranog iz telećeg loja najbolje otapalo CHCl_3Gly , a iz pačje masti CHCl_3 .



Slika 48. ^1H NMR spektar biodizela

Kako bi se istražio utjecaj temperature pri kojoj se ekstrakcija provodi na kvalitetu biodizela sintetiziranog iz telećeg loja, provedena je ekstrakcija pomoću $\text{CHCl}_3\text{Ma}30\%\text{H}_2\text{O}$ pri 60°C , a uzorak je analiziran u Centralnom ispitnom laboratoriju INA d.d. ^1H NMR spektar prikazan je na slici 46. Može se uočiti veći udio FAME u biodizelu, što je vjerojatno posljedica otapanja glicerida pri povišenim temperaturama. U tablici 8. prikazani su rezultati ostalih provedenih analiza. Usporedbom s rezultatima dobivenim za mjerenja provedena pri 50°C , osim povećanog udjela FAME, uočava se da se udio slobodnog glicerola smanjuje s porastom temperature provedbe ekstrakcije. Većina svojstava zadovoljava standarde. Nešto je veći udio mono-, di- i triglicerida te ukupnog glicerola što je kod biodizela od životinjskih masti neizbježno. Neizgreagirani gliceridi vidljivi su i na ^1H NMR spektrima biodizela.

6.ZAKLJUČCI

U ovom je radu istražena mogućnost sinteze biodizela iz otpadnih životinjskih masti (telećeg loja i pačje masti) te njegovog pročišćavanja primjenom ekstrakcije pomoću eutektičkih otapala (ChClEG , ChClGly i $\text{ChClMa30\%H}_2\text{O}$). Polazne sirovine za sintezu biodizela sadržavale su dovoljno nisku koncentraciju slobodnih masnih kiselina tako je sinteza provedena jednostupnjevitom kemijskom transesterifikacijom uz NaOH kao katalizator. Uzorcima biodizela prije i nakon ekstrakcije snimljeni su FTIR i ^1H NMR spektri. Dobiveni spektri odgovaraju spektrima biodizela. Veći udio estera masnih kiselina sadrži biodizel sintetiziran iz telećeg loja. Udio slobodnog glicerola u sirovom biodizelu sintetiziranom iz pačje masti veći je nego u biodizelu sintetiziranom iz telećeg loja, ali je učinkovitost ekstrakcije svih otapala veća za biodizel sintetiziran iz telećeg loja. Kao najpovoljnije otapalo za uklanjanje slobodnog glicerola iz biodizela sintetiziranog iz telećeg loja pokazalo se $\text{ChClMa30\%H}_2\text{O}$, dok je za ekstrakciju glicerola iz pačje masti najučinkovitije eutektičko otapalo ChClEG . Porast temperature povoljno utječe na ekstrakciju glicerola i kvalitetu pročišćenog biodizela. Kvaliteta biodizela sintetiziranog iz životinjskih masti mogla bi se poboljšati promjenom reakcijskih uvjeta sinteze biodizela ili korištenjem heterogenih katalizatora.

7. LITERATURA

1. Sinčić D. *Biodizel: Svojstva i tehnologija proizvodnje*, Zagreb: Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, (2009), 10-90.
2. Pelkmans L. , Goh C. S., Junginger M., Parhar R., Bianco E., Pellini A., Benedetti L. *Impact of promotion mechanisms for advanced and low-iLUC biofuels on markets*, IEA Bioenergy Task, (2014), 5-12.
3. Zhao H., Baker G.A., *Ionic liquid and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis*, Wiley Online Library, (2012), 2-3.
4. Shahbaz K., Mjalli F.S., Hashim M., Al-Nashef I. M., *Using eutectic solvents for the removal of glycerol from palm oil-based biodiesel*, Journal of Applied Sciences, (2010), 1-2.
5. <http://articles.extension.org/pages/30256/animal-fats-for-biodiesel-production> (travanj 2016.)
6. http://www.izvorienergije.com/energija_cinjenice/cinjenice_biodizel.html (travanj 2016.)
7. <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef5028873> (svibanj 2016.)
8. <http://biodiesel.org/docs/default-source/news---supporting-files/animal-fats-and-tallow-bd-demand-impact-report.pdf?sfvrsn=2> (svibanj 2016.)
9. <http://wet.kuleuven.be/english/summerschools/ionicliquids/lectures/abbott.pdf> (lipanj 2016.)

SIMBOLI

D – koeficijent raspodjele, kg/kg, mol/mol

Y – maseni ili molni udio komponente u lakšoj fazi, kg/kg, mol/mol

X – maseni ili molni udio komponente u težoj fazi, kg/kg, mol/mol

S – selektivnost, mol/mol

D_S – koncentracija otopljene komponente u ekstraktnoj fazi, mol/h

D_A – koncentracija otopljene komponente u rafinatnoj fazi, mol/h

KB – kiselinski broj

c – koncentracija tvari, mol/dm³

V – volumen, m³

m – masa tvari, kg

M – molarna masa, kg/kmol

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Prezime i ime:Travančić Valentina

Adresa stanovanja:I. Crikvenička 57., 10110 Zagreb

Mobilni telefon:097 7757864

E-mail:vtravan@fkit.hr

Datum i mjesto rođenja:01.12.1994. Ozimica- Žepče, BiH

Državljanstvo:Hrvatsko

Spol: Ž

Obrazovanje

2013.- Kemijsko inženjerstvo, Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

2009.-2013. Opća gimnazija, Katolički Školski Centar „Don Bosco“, Žepče

2001.-2009. Osnovna škola „Žepče“, Žepče

Radno iskustvo

2015- demonstratura na kolegiju Prijenos tvari i energije

Jezici

Engleski jezik- iskusni korisnik u govoru i pismu

Njemački jezik- temeljni korisnik

Računalne vještine

Dobro vladanje alatima Microsoft Office™ (Word™, Excel™, PowerPoint™, Outlook™)

Osnovno poznavanje rada u programu Matlab